Darstellung und EPR-Untersuchung von Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl) -Verbindungen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dieter Janzen

aus Marienwerder

1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547206_0051

Darstellung und EPR-Untersuchung von Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl) -Verbindungen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dieter Janzen

aus Marienwerder

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Gutachter: Professor Dr. H. Kurreck, Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 26. März 1975

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. H. Kurreck
im Institut für Organische Chemie der
Freien Universität Berlin angefertigt.

Ich danke meinem verehrten Lehrer für die
Überlassung des Themas, die wertvollen Hinweise
im Verlauf der Arbeit und die mir großzügig
zur Verfügung gestellten Mittel.

Herrn Professor Dr. W. Broser danke ich herzlich
für die Durchführung der HMO- und Tensor-Rechnungen
sowie für viele Diskussionen, Herrn Dr. G. Holzmann
für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.
Herrn H.Ganser gilt mein Dank für seine Mitarbeit.

Druck:

Dissertationsdruck B. Ladewig

1 Berlin 12, Pestalozzistr. 106

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertationsschrift wurden zum Teil bereits in einer Fachzeitschrift publiziert:

D.Janzen und H. Kurreck, Tetrahedron Letters 1972, 5231

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung	8
2.	Problemstellung	12
3.	Allgemeiner Teil	13
3.1.	Grundlagen der EPR-Messungen	13
3.2.	Molekülstruktur und EPR-spektroskopisches Verhalten von Zweispinsystemen	19
4.	Synthesen	25
4.1.	Übersicht	25
4.1.1.	Bis-Carbinole über doppelt metallierte Brücken	28
4.1.1.1.	Doppelte Metallierung und Umsetzung mit Carbonylverbindungen	28
4.1.1.2.	Ausgangsstoffe für die Brücken	29
4.1.2.	Bis-Carbinole aus Bis-Tetracyclonen	30
4.1.2.1.	Darstellung der Bis-Carbinole	30
4.1.2.2.	Synthese der Bis-Tetracyclone	30
4.1.3.	Vergleich der Synthesewege	32
4.2.	Dargestellte Substanzen	33
4.3.	Substanzenschlüssel	38
5.	Ergebnisse der Messungen	40
5.1.	EPR-Messungen an den Biradikalen	40
5.1.1.	Meßergebnisse	40
5.1.2.	Diskussion	51
5.1.3.	D-Tensor- und HMO-Rechnungen	63
5.1.4.	EPR-Untersuchungen der Kationen	69
5.2.	Elektronenspektren	73
5.2.1.	Meßergebnisse	73
5.2.2.	Diskussion	73
5.3.	Massenspektren	82
5.3.1.	Bis-Carbinole	82
5.3.2.	Bis-Bromide	87
5.4.	IR-Spektren	90
6.	Experimenteller Teil	95
6.1.	Durchführung der Messungen	95
6.1.1.	EPR-Spektren	95

6.1.2.	Elektronenspektren	96
6.1.3.	IR- und Massenspektren	96
6.2.	Darstellung der Substanzen	96
6.2.1.	Mono-Carbinole	96
6.2.2.	Darstellung der Bis-Carbinole	97
6.2.2.1.	Bis-Carbinole aus Bis-Tetracyclonen	97
6.2.2.2.	Bis-Carbinole über doppelt metallierte Brücken-Kohlenwasserstoffe	98
6.2.2.3.	Bis-Carbinole über Bis-GRIGNARD-Verbindungen	99
6.2.3.	Bis-Bromide	100
6.2.4.	Darstellung von Biradikalen in Substanz	101
6.2.5.	Analysenlisten	105
7.	Zusammenfassung	110
8.	Ausblick	113
9.	Literaturverzeichnis	115

1. Einleitung

Seit E. ZAVOISKIS erstem EPR-Experiment im Jahre 1945 [1] hat sich diese Meßmethode zum wichtigsten Hilfsmittel bei der Erforschung von radikalischen Substanzen entwickelt. Viele Radikale, die bis dahin mit der Magnetwaage, der ortho/para-Wasserstoffumwandlung oder anderen Methoden untersucht worden waren, erwiesen sich für den EPR-Spektroskopiker als interessant und wurden deshalb erneut bearbeitet.

Während die Magnetwaage oder die Methode der ortho/para-Wasserstoffumwandlung Informationen über die Gesamtheit der Moleküle liefern, erlaubt die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (EPR) in viel stärkerem Maße Aussagen über das einzelne Molekül. Dazu trägt vor allen Dingen die Hyperfeinstruktur-Aufspaltung (HFS) der EPR-Spektren bei.

Die Analyse eines HFS-Spektrums gibt Auskunft darüber, welche und wieviele Molekülpositionen in bezug auf ihre Elektronendichte gleichwertig sind. Sie läßt aufgrund der McCONNEL-Beziehung [2]

$$a_H = Q \cdot \varrho_H \qquad (1)$$

(a_H Hyperfeinstrukturaufspaltungskonstante eines Protons, ϱ_H freie Elektronendichte am C-Atom, das dem Proton benachbart ist, Q Proportionalitätsfaktor, spezifisch für das jeweilige Molekülfragment) aber auch Aussagen über die Quantität der Elektronendichte an den unterschiedlichen Positionen zu. Die Ergebnisse können verglichen werden mit den Daten, die man aus theoretischen Ansätzen - so z.B. unter der Annahme einer bestimmten Molekülgeometrie - berechnet hat. Variiert man die Annahme der Rechnung bis zur Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten, so kann man schließlich eine bestimmte Konformation des Moleküls wahrscheinlich machen.

Die Auswertung der HFS ist bei Monoradikalen die häufigste Anwendung der EPR zur Konformationsaufklärung von Molekülen; die EPR-Spektroskopie braucht aber nicht auf Substanzen mit gut aufgelöster HFS beschränkt zu werden. Auch der g-Faktor, der durch die Resonanzbeziehung

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B H \qquad (2)$$

(vgl. später S. 14) als eine substanzspezifische Größe definiert ist, erlaubt durch Vergleich mit entsprechenden Rechnungen Aussagen über die Elektronendichteverteilung und daraus folgend über die Geometrie eines Moleküls.

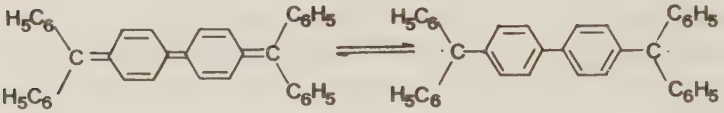
So haben W. BROSER und H. KURRECK 1969[3] an Tetraphenyl-cyclopentadienon-Ketylen die Verdrillung der Phenylkerne gegen die Ebene des Fünfringes bestimmen können, indem sie die g-Faktor-Änderung bei systematisch variierter Substitution der Phenylringe untersuchten. Das gleiche Verfahren konnte auch auf die Tetraphenyl-pyrryle angewandt werden[4]. Dabei gelang es, mit Hilfe der erkannten Gesetzmäßigkeiten einen Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Das erste organische Radikal, auf das die EPR-Spektroskopie angewandt wurde, war das 1947 von B.M. KOZIREV und S.G. SALIKHOV untersuchte Pentaphenyl-cyclopentadienyl (PPCPD)[5]. Diese Substanz war von K. ZIEGLER und B. SCHNELL im Jahre 1925 dargestellt worden[6]. Sie ist in der Folgezeit häufig Gegenstand von EPR-Untersuchungen gewesen[3 7]. Die sehr komplexe HFS des Moleküls - bei vollaufgelöster Hyperfeinstruktur sollte das Spektrum 726 Linien zeigen - ließ sich rein spektroskopisch erst nach der Einführung der Doppelresonanzmethoden in die EPR aufklären. So konnten K. MÖBIUS, H. VAN WILLIGEN und A.H. MAKI mit Hilfe der ENDOR-Spektroskopie (electron nuclear double resonance) die Kopplungskonstanten von ZIEGLER-Radikalen ermitteln[8].

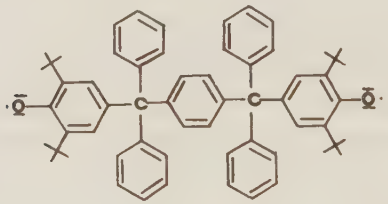
Eine wesentliche Bereicherung stellt die EPR bei der Untersuchung von Zweispinsystemen dar.

Dies gilt besonders für den Fall, daß die paramagnetische Substanz als Gleichgewichtspartner nur in geringer Konzentration neben einem großen diamagnetischen Anteil vorliegt. Da bei Messungen mit der Magnetwaage die paramagnetische Suszeptibilität in erster Linie additiv aus der berechneten diamagnetischen und der gemessenen molaren Suszeptibilität ermittelt wird, beeinflußt der gesamte diamagnetische Ballast die Messungen und kann sie stark verfälschen. Untersuchungen mit der ortho/para-Wasserstoffumwandlung sind ebenfalls mit einem erheblichen Fehlerrisiko behaftet, da die Umwandlung auch durch nicht radikalische Substanzen (z.B. Benzol[9]) bewirkt werden kann. Die EPR-Methode ist dagegen von den diamagnetischen Molekülen im Untersuchungsmedium weitgehend unabhängig. So konnten H. STIEGER und H.D. BRAUER 1969 mit der EPR nachweisen, daß beim TSCHITSCHIBABINschen KOHLENWASSERSTOFF ein Gleichgewicht zwischen der diamagnetischen chinoiden Struktur auf der einen und dem Biradikal- bzw Triplett-Zustand (ca. 3%

Gleichgewichtsanteil!) auf der anderen Seite vorliegt[10 11].



Sehr unterschiedliche Zweispinsysteme sind seit dem ersten EPR-Triplett-Nachweis durch C.A. HUTCHINSON und B.W. MANGUM[12] am angeregten Naphthalin EPR-spektroskopisch untersucht worden, so Zweispinsysteme mit einem Triplett-Grundzustand - dazu zählen z.B. der Sauerstoff, einige Carbene - , „echte" Biradikale wie das Tetraphenyl-p-xylylen-4,4'-bis-(2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl) [13]



und Substanzen mit temperaturabhängigen Gleichgewichten zwischen paramagnetischen und diamagnetischen Formen, wie der schon erwähnte TSCHITSCHIBABINsche KOHLENWASSERSTOFF.

Es ist aber auch möglich, daß die beiden miteinander wechselwirkenden Elektronen in zwei Molekülen lokalisiert sind. Solche intermolekularen Tripletts wurden erstmals von N. HIROTA und S.I. WEISSMAN [14] an Ketylen des Fluorenons gefunden. H.KURRECK und W. BROSER[15] haben Triplettspektren von Lithium-Ketylen des Tetraphenyl-cyclopentadienons in Durolmatrix erhalten, aus denen sie auf zwei reversibel ineinander überführbare unterschiedliche Anordnungen der Ketylkomplexe in der Durolmatrix schlossen. H. KURRECK und S. OESTREICH konnten in eingefrorenen Lösungen

der Alkalimetall-Ketyle von m-phenylenverknüpften Bis-Tetracyclonen sogar nebeneinander vorliegend inter- und intramolekulare Triplett-Kopplungen nachweisen[16].

In der Reihe der Zweispinsysteme ist das Cyclopentadienylium-Kation von besonderem theoretischen Interesse. Dieses Molekül sollte aufgrund von HMO-Berechnungen einen Triplett-Grundzustand aufweisen[17], sofern die D_{5h}-Symmetrie des Moleküls gewahrt bleibt. R. BRESLOW, H.W. CHANG und W.A. YAGER[18] sowie W. BROSER, P. SIEGLE und H. KURRECK[19] hatten am Pentaphenyl-cyclopentadienylium-Kation und an vollständig symmetrisch substituierten Abkömmlingen dieses Grundkörpers festgestellt, daß diese Voraussage nicht zutraf. Es wurde vielmehr ein Singulett-Grundzustand mit einem etwa 1 kcal energiereicheren Triplett-Anregungszustand gefunden. Inzwischen ist es jedoch M. SAUNDERS, R. BRESLOW, E. WASSERMAN et al.[20] gelungen, das unsubstituierte Cyclopentadienylium-Kation darzustellen und mit der EPR zu untersuchen. Ihre Messungen bestätigten, daß das Molekül im Triplett-Grundzustand vorliegt und damit die Voraussagen aus den HMO-Rechnungen erfüllt.

Andere Zweispinsysteme auf der Basis des PPCPD-Systems könnten entstehen, wenn zwei „ZIEGLER-Radikale" über eine Brücke miteinander verknüpft sind. Diese bisher nicht dargestellten Verbindungen könnten - je nach der eingesetzten Brücke - Moleküle mit sehr unterschiedlichem magnetischen Verhalten sein.

Eine in diesem Zusammenhang unter Umständen mögliche Darstellung von Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienylium-Kation)-Systemen würde in den Bereich von Spinzuständen noch höherer Multiplizität, z.B. Quintett, führen. Über die Multiplizität Triplett hinausgehende Spinzustände an organischen Verbindungen sind bisher noch nicht sehr häufig. So haben G. KOTHE, E. OHMES und andere[21] einen Quartett-Zustand beim 1,3,5-Benzoltriyl-tris[di(p-biphenylyl)methyl] beschrieben und an anderer Stelle[22] wird über Quintett-Zustände bei m-phenylenverknüpften Dicarbenen und Dinitrenen berichtet. 1,3,5-phenylenverbrückte Tris-Carbene bzw. Tris-Nitrene mit dem elektronischen Zustand Septett wurden von T. TAKUI und K. ITOH[23] sowie E. WASSERMAN , K. SCHNELLER und W.A. YAGER[24] beobachtet.

2. Problemstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung und spektroskopische Untersuchung unterschiedlich verbrückter Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-Kohlenwasserstoffe. Besonderer Wert soll dabei auf das EPR-spektroskopische Verhalten dieser Substanzen gelegt werden.

Das relativ stabile Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Radikal (PPCPD) wird aus dem Pentaphenyl-cyclopentadienylbromid durch Behandeln mit Molekularsilber oder Alkalimetall erhalten. Analog sollte das Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl-bromid)-System in das Bis-PPCPD übergeführt werden können.

Die Brückenglieder sollen so gewählt werden, daß sie unterschiedliche Kopplungsmöglichkeiten für das Zweispinsystem bieten. Die erstmals dargestellten Substanzen sollen analytisch und spektroskopisch gesichert werden.

Die Umsetzung der Bis-Bromide zu den Bis-Kationen soll versucht, die EPR-spektroskopische Untersuchung dieser Substanzen in Angriff genommen werden. Es erscheint wünschenswert, einige der Biradikale in fester Form darzustellen, um sie gegebenenfalls auf diesem Wege in größtmöglicher Konzentration ebenfalls mit der EPR untersuchen zu können.

3. Allgemeiner Teil

3.1. Grundlagen der EPR-Messungen

Organische Moleküle mit einem freien Elektron besitzen den elektronischen Zustand Dublett mit dem Termsymbol $^2\Sigma_{1/2}$. Sie sind der Untersuchung mit der Elektronenspinresonanz zugänglich.

Werden sie in ein äußeres Magnetfeld (H) gebracht, so gibt es für das magnetische Moment des Elektronenspins (bzw. für seine Komponente in Richtung der Achse des äußeren Feldes) zwei Einstellmöglichkeiten: parallel zur Richtung des äußeren Feldes oder entgegengesetzt dazu, antiparallel. Da sich diese beiden Einstellungen in ihrem Energiebetrag unterscheiden, werden die bis dahin regellos angeordneten und energetisch entarteten Elektronenspins auf zwei Niveaus von unterschiedlichem Energieinhalt aufgeteilt (ZEEMAN-Aufspaltung). Im thermischen Gleichgewicht ist das Verhältnis $\frac{n_+}{n_-}$ der Besetzungszahlen von oberem und unterem Energieniveau nach der BOLTZMANN-Verteilung durch den Energieunterschied ΔE der Niveaus und die Temperatur T nach

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{-\frac{\Delta E}{k\,T}} \qquad (3)$$

bestimmt; k ist dabei der BOLTZMANN-Faktor.

Wird nun elektromagnetische Strahlung gerade der Frequenz, die dem Energieunterschied zwischen den Elektronenspins im äußeren Magnetfeld entspricht, eingestrahlt, so kann ein „Umklappen" der Spins induziert werden.

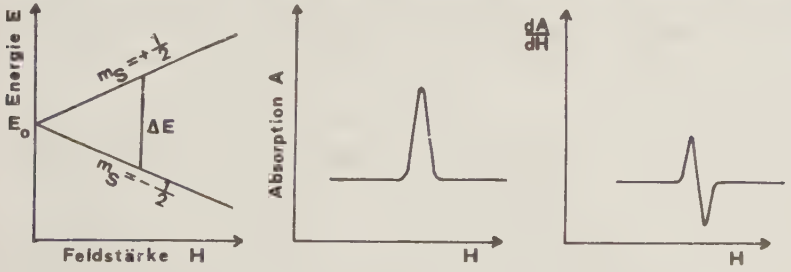


Abbildung 1 a) Aufspaltung der Energieniveaus $m_S = \pm 1/2$ im äußeren Magnetfeld H

b) Absorption A der elektromagnetischen Strahlung über H

c) dA/dH über H, die übliche Darstellung der EPR-Spektroskopie

Da die Anzahl der energieärmeren Moleküle aufgrund der BOLTZMANN-Verteilung überwiegt, erfolgt eine Energieabsorption, wenn die folgende Beziehung erfüllt ist:

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot H_o \qquad (2)$$

(h = PLANCKsches Wirkungsquantum, ν = Frequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Welle, μ_B = BOHRsches Magneton, H_o = Feldstärke des äußeren Magnetfeldes an der Absorptionsstelle, g = g-Faktor des Elektrons)
Der g-Faktor ist eine dimensionslose, substanzspezifische Konstante, die integrale Aussagen über die Elektronenstruktur der Radikale erlaubt.

Sind in ausreichender Nähe zu dem freien Elektron Atomkerne mit einem magnetischen Moment vorhanden, so erfolgt eine Aufspaltung der einfachen EPR-Linie des ungepaarten Elektrons in 2 I + 1 Linien (I ist der Kernspin des betrachteten Atomkerns). Diese im allgemeinen geringe Aufspaltung - Hyperfeinstruktur, HFS - gibt weitere lokale Aufschlüsse über das jeweilige Radikal.

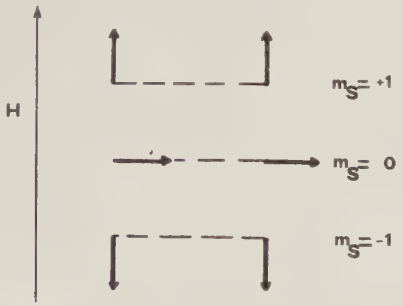
Die Aufspaltung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Teil wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Kern und Elektron aufeinander bewirkt. Diese Wechselwirkung ist allerdings von der Einstellung des Moleküls zur Richtung des äußeren Magnetfeldes abhängig - anisotrop - und wird herausgemittelt, wenn das Molekül frei beweglich ist. Der zweite Anteil - FERMI- bzw. Kontakt-Wechselwirkung - hat isotropen Charakter. Seine Existenz läßt sich dadurch erklären, daß bei relativistischer Betrachtungsweise ein Anteil der ungepaarten Spindichte auch im Kern des jeweiligen Atoms vorhanden ist und dadurch die Elektronenspin/Kernspin-Wechselwirkung ermöglicht. Diese isotrope Wechselwirkung bildet den Hauptanteil der HFS-Aufspaltung bei Lösungs-EPR-Spektren.

Eine Aufspaltung der EPR-Linie des ungepaarten Elektrons kann aber auch von einem zweiten ungepaarten Elektron verursacht werden. Wenn dieses sich neben dem ersten Elektron im gleichen Molekül befindet und damit zwei freie Elektronen vorhanden sind, so liegt ein Molekül mit dem elektronischen Zustand „Triplett" vor ($^3\Sigma_1$). Dies ist nicht immer der Fall; wenn die beiden einzelnen Elektronen überhaupt nicht miteinander wechselwirken, so ist das Molekül als ein „doppeltes Dublettradikal" aufzufassen.

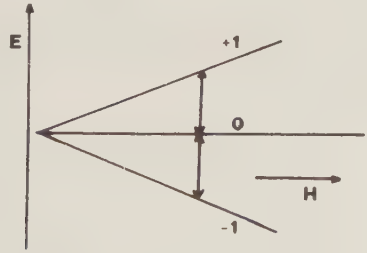
Im Triplett-Zustand koppeln die Spins der Elektronen zum Gesamtspin S = 1 ; es treten die folgenden drei Spinanordnungen auf:

$m_S = +1$ $m_S = 0$ $m_S = -1$.

Wenn man modellhaft die Verbindungslinie zwischen den beiden Elektronenspins als senkrecht zum äußeren Feld fixiert annimmt, so ergibt sich das folgende Bild:



Die ZEEMAN-Aufspaltung hätte dann - es gilt weiterhin die Bedingung $\Delta m_S = 1$ - folgendes Aussehen:



Es muß nun allerdings noch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die die beiden Elektronen aufeinander ausüben, berücksichtigt werden. Dies geschieht durch die Energiegröße D, die vom Abstand r_{12} der beiden Elektronen nach der Beziehung

$$D = 3/2 \ (g \cdot \mu_B)^2 \cdot r_{12}^{-3}$$

bzw. in Einheiten des Magnetfeldes

$$D' = 3/2 \ g \, \mu_B \cdot r_{12}^{-3} = 3 \, \mu_B \cdot r_{12}^{-3} \qquad (4)$$

abhängt.[25]

D wird Nullfeldaufspaltungsparameter genannt. Er beschreibt die Erscheinung, daß die m_S-Niveaus auch ohne äußeres Feld, also bei H = 0 , einen Energieunterschied aufweisen. D entspricht dabei dem Energieunterschied zwischen $m_S = 0$ und $m_S = \pm 1$.

Die im Bild gezeigte Aufhebung der $m_S = \pm 1$ -Entartung läßt sich quantenmechanisch begründen. Der Energieunterschied zwischen den beiden Niveaus beträgt 2 E. Auch E wird Nullfeldparameter genannt, er ist um ca. eine Größenordnung kleiner als D. E tritt nur bei nicht zylindersymmetrischen Molekülen auf und beschreibt dort die Inäquivalenz von x- und y-Achse.

Die wegen der Nullfeldaufspaltung unterschiedlichen Niveaus können in Beziehung gebracht werden zu den drei Hauptachsen eines Moleküls. Damit ergibt sich die folgende Situation: Liegt eine dieser Hauptachsen in der Richtung des äußeren Feldes, so wird beim Anlegen des äußeren Feldes die Energie dieses Niveaus nicht verändert, wogegen die der beiden anderen angehoben bzw. abgesenkt wird. Wird die eingestrahlte Energie konstant gehalten und die Magnetfeldstärke variiert, so sind bei den jeweils passenden Feldstärken die in Abb. 2 eingezeichneten Übergänge mit $\Delta m = 1$ möglich und werden auch beobachtet.

Dies gibt - für alle Achsen durchgeführt - das folgende Bild:

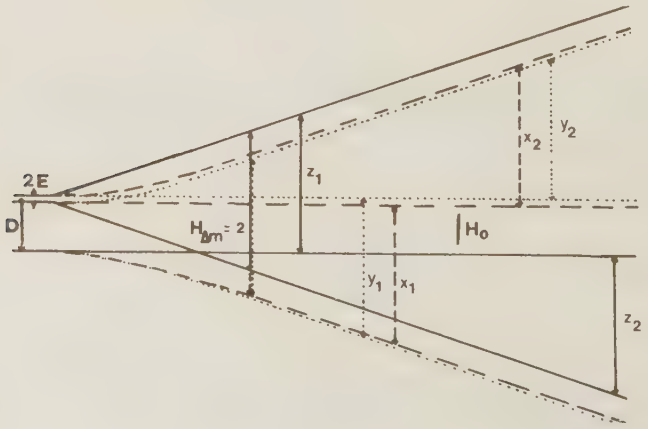


Abbildung 2 Termschema eines Zweispinsystems mit Nullfeldaufspaltung in Abhängigkeit vom Magnetfeld (nach [26])

In Abb. 2 ist auch der Übergang $m_S = +1 \longleftrightarrow m_S = -1$ eingezeichnet. Dieser an sich verbotene Übergang kann beobachtet werden, weil die bei bloßer Berücksichtigung des H-Feldes vorliegenden Spinfunktionen für $m_S = +1$ und $m_S = -1$ bei geringen H-Feldstärken durch das Auftreten der Dipolkopplung gemischt werden. Diese Übergänge erscheinen etwa bei der halben Feldstärke der Dublettabsorption H_o und werden deshalb mit dem Begriff „Halbfeldresonanz" oder „$g = 4$"- Resonanz bezeichnet.[27]

Das Auftreten der in Abb. 2 gezeigten Linien in einem EPR-Spektrum beweist die Existenz einer Nullfeldaufspaltung und damit den $^3\Sigma_1$ -Zustand der paramagnetischen Substanz. Die Resonanzbedingung für die z-, x- und y-Linien lautet

$$\begin{aligned} h\cdot\nu &= g\cdot\mu_B\cdot H_z \pm D && \text{für z,} \\ h\cdot\nu &= g\cdot\mu_B\cdot H_y \pm \frac{D + 3E}{2} && \text{für y,} \\ h\cdot\nu &= g\cdot\mu_B\cdot H_x \pm \frac{D - 3E}{2} && \text{für x.} \end{aligned} \qquad (5)$$

In den Fällen, in denen die x und y zugeordneten Achsen äquivalent sind - d.h. E ist gleich Null - werden anstatt der vier x- und y-Linien nur zwei xy-Linien gefunden.

Aus den Resonanzbedingungen folgt für diesen Fall (mit $\frac{h\cdot\nu}{g\cdot\mu_B} = H_o$ und $D' = \frac{D}{g\cdot\mu_B}$)[28]

$$D'_z = \frac{H_o\,(H_{z2} - H_{z1})}{H_{z2} - H_{z1}}\,, \qquad D'_{xy} = \frac{H_o\,(H^2_{xy2} - H^2_{xy1})}{H^2_{xy2} - H^2_{xy1}}\,. \qquad (6)\ (7)$$

Der D-Parameter ist eine Energiegröße. Entsprechend gibt man ihn gern in cm^{-1} an. Die Umrechnung zwischen dem aus Magnetfeldstärkegrößen in Oe berechneten Wert D' erfolgt nach

$$D = 0{,}9346\cdot10^{-4}\ D'\ (cm^{-1})\,.$$

Die Lage der Halbfeldabsorptionslinie $H_{\Delta m=2}$ kann aus D' und H_o berechnet werden nach[27]

$$H^2_{\Delta m=2} = 1/4\ H_o^2 - 1/3\ D'^2\,. \qquad (8)$$

Das Auftreten der charakteristischen Triplett-Absorptionslinien ist gebunden daran, daß die Moleküle eine vorgegebene , feste Position im Verhältnis zum äußeren Feld einnehmen. Diese Voraussetzung ist erfüllt in Einkristallen, bei deren Vermessung der Kristall im Magnetfeld gedreht wird. Die bei den ausgezeichneten Positionen auftretenden Absorptionen werden registriert. Darauf bezogen sich die vorangegangenen Beschreibungen.

Aber auch am Kristallgemisch des Pulvers der reinen Substanz bzw. an der eingefrorenen Lösung der Substanz (polykristalline Phase, glasartige Matrix) können mit Erfolg EPR-Triplett-Untersuchungen vorgenommen werden. Hier treten unter allen möglichen Molekülpositionen auch die „günstigen" Positionen auf. Das EPR-Spektrum einer paramagnetischen Probe in polykristalliner Phase ist nun die Summe der Absorptionen der einzelnen günstig angeordneten Teilchen. Die Absorptionskurve zeigt Intensitätssprünge, weil sich das Termschema für H parallel zu einer der Hauptachsen bei einer geringen Abweichung des Magnetfeldes von der Hauptachse praktisch nicht ändert. Damit absorbiert aber ein ganzer Bereich von Molekülen an dieser selben Stelle und bewirkt damit gegenüber den Bereichen darüber hinausgehender Abweichung steile Intensitätsanstiege, so an den Abrißkanten an den Seiten der Absorptionskurve bzw. an den Häufungspunkten im zentralen Teil des Absorptionsbereiches. Die erste Ableitung dieser Absorptionskurve ergibt dann ein Spektrum der Art, wie es in der Abbildung 3 angegeben ist und üblicherweise registriert wird.

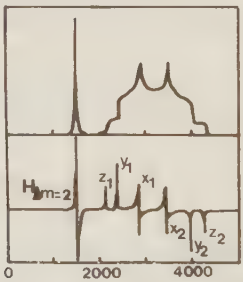


Abbildung 3 Berechnetes EPR-Spektrum für ein Zweispinsystem mit D = 0,10046 und E = 0,01536 cm^{-1}, Glasmatrix [28]

Obgleich die Intensität der Signale bei Messungen in polykristalliner Phase im Vergleich zu Einkristallmessungen gering ist - weil eben nur wenige Moleküle günstig angeordnet sind -, weist diese Methode doch einige Vorteile auf : Die Probenbereitung ist weniger aufwendig, und es kann das gesamte Spektrum beim einmaligen Überstreichen des Magnetfeldbereiches erfaßt werden.

3.2. Molekülstruktur und EPR-spektroskopisches Verhalten von Zweispinsystemen

Bisher wurde das EPR-spektroskopische Verhalten von Triplett-Molekülen beschrieben. Welche Voraussetzungen in Bezug auf Struktur und/oder elektronischen Zustand muß ein Molekül erfüllen, um ein EPR-Triplettspektrum zu ergeben?
Zunächst müssen zwei ungepaarte Elektronen innerhalb des Moleküles vorhanden sein (von intermolekularen Tripletts sei in diesem Zusammenhang abgesehen, s. aber[15] und[16]).

Für zwei Elektronen innerhalb eines Moleküls gibt es drei Kombinationsmöglichkeiten:

- Sie koppeln zu einem Elektronenpaar (Singulett $^1\Sigma_0$). Die Substanz ist diamagnetisch. Dies ist der Normalfall.
- Sie sind - aus welchem Grunde auch immer - völlig voneinander isoliert und zeigen das Verhalten eines verdoppelten Dublett-Radikals ($^2\Sigma_{1/2}$). Die Substanz ist paramagnetisch, sie zeigt eine HFS wie jede einzelne Molekülhälfte für sich allein.
- Sie koppeln zum Triplettzustand $^3\Sigma_1$.

Die Gesamtheit der Moleküle ist nicht unbedingt streng in diese Kategorien einteilbar; vielmehr sind Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen in jeder Richtung denkbar und z.T. auch beobachtet worden.

Gerade die Verbindungen, die in die Übergangsbereiche gehören, erschweren eine unzweideutige Nomenklatur für Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen. So betonen K.H. HAUSSER und K. MÖBIUS[29], daß bei Molekülen mit zwei ungepaarten Elektronen der Unterschied zwischen Triplett-Zuständen und Biradikalen (diese zeigen nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen) nur gradueller, nicht aber prinzipieller Natur ist.

Nach einem Vorschlag von N.M.ATHERTON[30] sind echte Tripletts nur die, deren EPR-Spektrum im festen Zustand (als Kristall, aber auch regellos angeordnet wie im Pulver oder in Glasmatrix) eine starke dipolare Wechselwirkung beweist, die in Lösung aber keine EPR-Signale geben. Zu dieser Kategorie wäre das Naphthalin im angeregten Zustand zu zählen.
Ist die dipolare Kopplung nur schwach, so treten neben den Festkörperspektren mit typischem Triplett-Habitus auch in Lösung EPR-Signale auf. Diese Moleküle nennt ATHERTON Biradikale.

In dieser Arbeit werden die Substanzen mit zwei ungepaarten Elektronen entsprechend der Definition von ATHERTON als Biradikale benannt; ihre durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung entstandenen Festkörperspektren sind allerdings Triplettspektren, da sie ja durch die Kopplung zum Gesamtspin S = 1 hervorgerufen werden. Auf Besonderheiten wird an den entsprechenden Stellen der Arbeit hingewiesen.

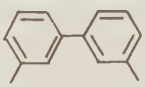
Diese Definition ist also auf das EPR-spektroskopische Verhalten der Moleküle abgestellt. Um ein Triplettspektrum erhalten zu können, müssen gewisse strukturelle Eigenschaften der untersuchten Moleküle bedacht werden.

Zunächst muß die dipolare Wechselwirkung zwischen den Elektronen ausreichend stark sein, um eine Aufspaltung des Spektrums zu erhalten, die vom Spektrometer noch aufgelöst werden kann. Das bedeutet also, daß der D-Parameter nicht unter die Größenordnung der Linienbreiten fallen darf. Da der D-Parameter mit dem Abstand r_{12} der ungepaarten Elektronen nach

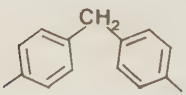
$$D = 3\mu_B \cdot r_{12}^{-3}$$

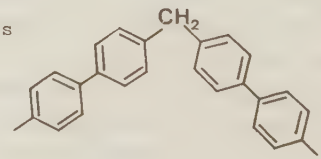
verknüpft ist, läßt sich - es sei von zwei gleichen Radikalzentren, die durch eine Brücke miteinander verknüpft sind, ausgegangen - der Einfluß von r_{12} einfach abschätzen: D wird bei größerwerdendem r_{12} schnell sehr klein und gerät damit in Größenordnungen, die eine Auflösung bzw. Identifizierung neben dem häufig auftretenden H_o-Signal unmöglich werden läßt.

Soll also ein gut aufgelöstes Triplettspektrum erhalten werden, so läßt sich wegen des größerwerdenden Abstandes der Spindichtezentren - unter der Voraussetzung vergleichbarer Linienbreite der Einzelkomponenten - die Verwendbarkeit der Verbrückungsglieder etwa nach der folgenden Reihenfolge voraussagen:

besser als

besser als

;



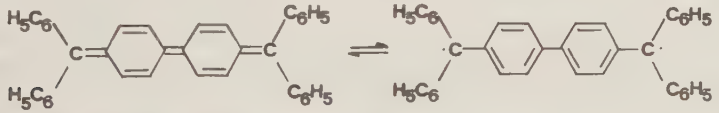
besser als


.

Neben der Länge der Brücke muß auch bedacht werden, ob die beiden ungepaarten Elektronen zum Singulett-Zustand koppeln können und damit für unsere Betrachtungen völlig ausfallen. Die Kopplung zum Singulett kann intermolekular erfolgen - Bildung von Oligomeren - , sie kann aber auch intramolekular möglich sein. Auf diesen Aspekt soll jetzt eingegangen werden.

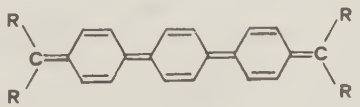
In den vorstehenden Beispielen konnte die Kopplung zum Singulett wegen der m-Stellung an den Phenylkernen bzw. wegen der konjugationsverhindernden CH_2-Gruppe nicht erfolgen. Bei Verknüpfung über die p-Positionen von Arylkernen ist dagegen die Ausbildung von voll durchkonjugierten, chinoiden Molekülen im Singulett-Zustand möglich.

Ein klassisches Beispiel für diese Situation ist der TSCHITSCHIBABINsche Kohlenwasserstoff (KW).
Bei dieser Substanz liegt ein Gleichgewicht vor zwischen dem diamagnetischen chinoiden Molekül im Singulett-Zustand (97 % Gleichgewichtsanteil) und dem biradikalischen Gleichgewichtspartner.



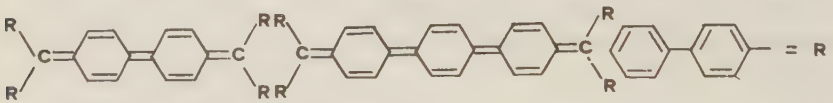
Eine ausreichende Konzentration an Triplett-Molekülen ist erst bei Temperaturen um 300 K (ausreichend, um mit der EPR ein Triplettspektrum beobachten zu können) gegeben; die Substanz muß dabei als reiner Kohlenwasserserstoff vorliegen, um eine hohe Konzentration zu haben und um sie weit erhitzen zu können. Die Schwierigkeiten, beim TSCHITSCHIBABINschen KW ein Triplettspektrum zu erhalten, ergeben sich aus der Anregungsenergie von 5 kcal/mol bei diesem Gleichgewicht.[11]

Wird die Brücke um einen Phenylkern verlängert (MÜLLERscher KW), so beträgt die Anregungsenergie nur noch 0,6 kcal/mol. Dementsprechend ist schon bei 170 K in Toluol-Glasmatrix eine ausreichende Konzentration an Biradikal vorhanden, um ein intensives Triplettspektrum zu beobachten.[31] Der D-Parameter ist allerdings bei diesem Molekül erwartungsgemäß kleiner als der des TSCHITSCHIBABINschen KW.



R = C_6H_5-

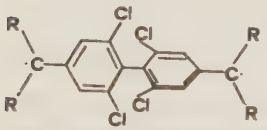
Werden der TSCHITSCHIBABINsche und der MÜLLERsche KW biphenyliert, so besitzen beide schon in 10^{-3} molarer Lösung bei 170 K einen gut meßbaren Triplett-Gehalt.[32]



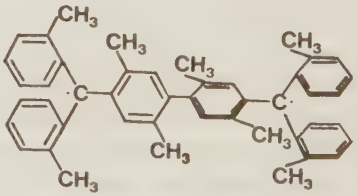
Auch hier ist der Triplett-Anteil des MÜLLERschen KW deutlich größer als der des TSCHITSCHIBABINschen KW[+]. Die Größe der D-Parameter entspricht den Erwartungen: D ist beim biphenylierten MÜLLERschen KW kleiner als beim biphenylierten TSCHITSCHIBABINschen KW.

Danach verringert die Einführung von weiteren p,p'-verknüpften Phenylkernen in die Brücken die Anregungsenergien zwischen Singulett- und Triplett-Zustand bzw. stabilisiert den Biradikalanteil. Ebenso stabilisierend auf den Biradikalanteil wirkt der Ersatz der äußeren Phenylkerne durch Biphenyl-Reste.

Die Verhältnisse am TSCHITSCHIBABINschen KW verändern sich völlig, wenn in o-Position zu der Verknüpfungsstelle der beiden Ringe des Diphenyls Substituenten eintreten.



$R = C_6H_5$; $R = C_6H_4C_6H_5$ 33 34 35



36

So können die abgebildeten Moleküle nach den Vorstellungen der klassischen Valenzlehre keine ebene, voll durchkonjugierte Struktur besitzen. Diese Substanzen verhalten sich dementsprechend auch wie Biradikale; von der links abgebildeten Substanz berichten R.SARTORIUS und H.D.BRAUER ein Triplettspektrum.[35]

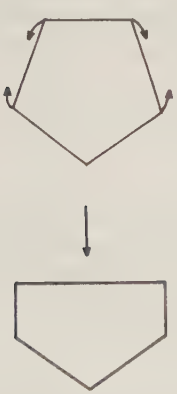
Zu den Verbindungen mit zwei ungepaarten Elektronen, die eine wesentlich stärkere dipolare Wechselwirkung aufweisen, gehören die Pentaphenylcyclopentadienylium-Kationen. Hier ist ebenfalls die besondere Molekülstruktur verantwortlich für das EPR-spektroskopische Verhalten der Verbindungen.

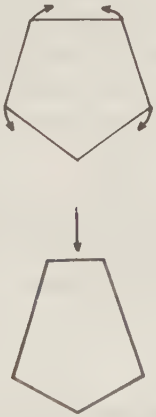
[+]private Mitteilung W. NIEMEIER

Das Pentaphenyl-cyclopentadienylium-Kation sollte nach einfachen HMO-Rechnungen das folgende Energieniveau-Schema haben

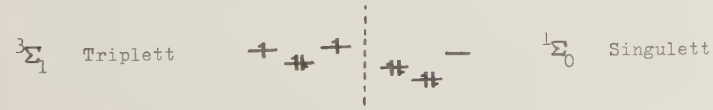
$^3\Sigma_1$ Triplett

(gezeichnet sind nur die höchsten besetzten Orbitale).
Damit sollte bei dieser Substanzklasse eigentlich ein Grundzustandstriplett beobachtet werden. Die Meßergebnisse zeigten dies nicht, vielmehr wurde ein Singulett-Grundzustand im Gleichgewicht mit einem thermisch anregbaren Triplett-Zustand gefunden.[18,19] Dieses Verhalten konnte durch den Pseudo-Jahn-Teller-Effekt erklärt werden. Danach wird durch die Verzerrung des Pentagons im Sinne der folgenden Zeichnungen





die Geometrie des Moleküls verändert. Bei beiden möglichen Molekülverzerrungen verändert sich die Term-Lage der beiden bis dahin entarteten Molekülorbitale, und da diese orthogonal zueinander sind, verändern sie sich entgegengesetzt zueinander. Als Summe dieser Effekte wird die Absenkung eines der beiden Molekülorbitale erreicht; dadurch wird der Grundzustand des Moleküls Singulett.



$^3\Sigma_1$ Triplett $^1\Sigma_0$ Singulett

Die Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand wurde für das Pentaphenyl-cyclopentadienylium-Kation sowie für analoge, in den p-Positionen der Phenylkerne substituierte PPCPD-Kationen zu 700 bis 1200 cal/mol bestimmt[37 19]. Die Substituenten hatten keinen gravierenden Einfluß; auch die Tatsache, daß in einem Falle vollständig symmetrische und im anderen Fall nur unsymmetrisch substituierte Kationen untersucht wurden, ergab keine signifikanten Unterschiede.

Wenn es möglich ist, Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienylium)-Kationen darzustellen, so sind unterschiedliche Möglichkeiten der elektronischen Kopplung gegeben, die wiederum sehr wesentlich von der Beschaffenheit der Brücke abhängen sollten:

- Zwei der vier ungepaarten Elektronen koppeln zu einem Elektronenpaar; die beiden übrigen Elektronen bilden einen Triplett-Zustand aus.
- Die beiden Cyclopentadienylium-Systeme bleiben voneinander völlig isoliert. Das Spektrum sollte dann dem schon bekannten Triplettspektrum des ähnlich substituierten Mono-Kations gleichen.
- Die Elektronen koppeln zu einem Zustand höherer Multiplizität, in diesem Fall zum Quintett.

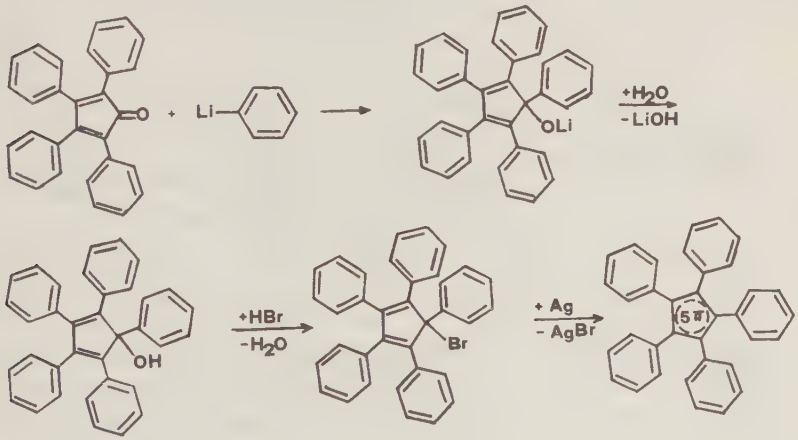
In dieser Arbeit werden Biradikale untersucht, bei denen zwei Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Systeme die radikalischen Zentren bilden. Es wird unter Verwendung verschiedener Brückenglieder untersucht, welcher Zusammenhang zwischen Struktur der Brücke und spektroskopischem Verhalten der Biradikale besteht.

Im folgenden werden die Herstellung der Substanzen, die durchgeführten Untersuchungen und die erhaltenen Ergebnisse sowie Deutungsversuche dargestellt.

4. Synthesen

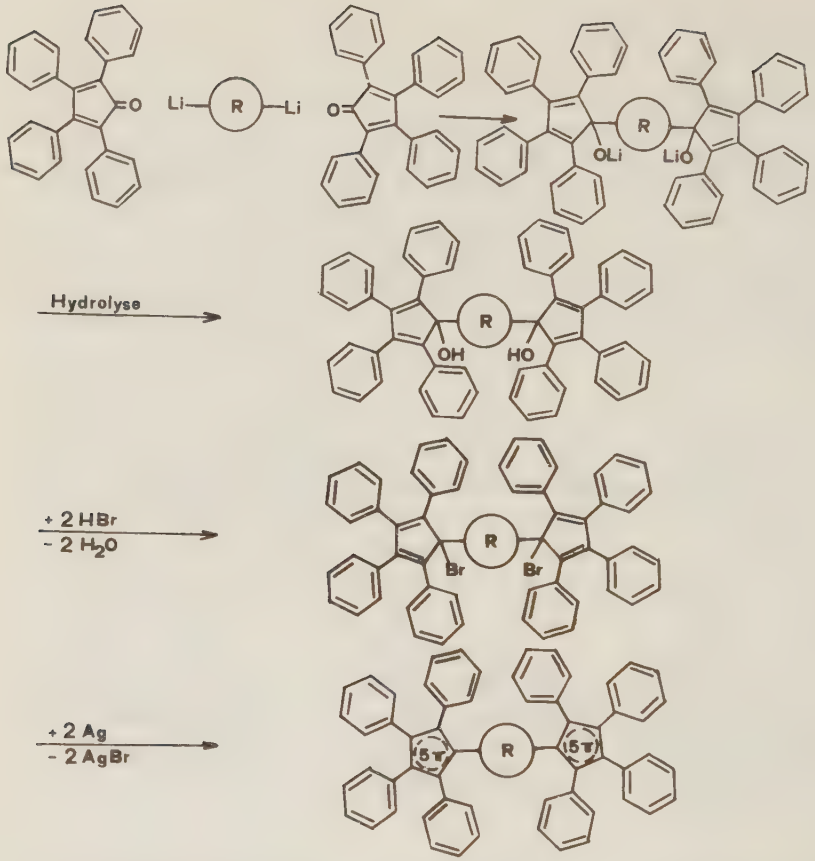
4.1. Übersicht

Die unmittelbare Vorstufe zur Darstellung des Pentaphenyl-cyclopentadienyl (PPCPD)-Radikals ist das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-bromid. Das Formelschema zeigt den gesamten Reaktionsweg:
Umsetzung des Tetraphenyl-cyclopentadienons mit Phenyllithium, anschließend Hydrolyse zum Carbinol, Umsetzung zum Bromid mit gasförmiger HBr und schließlich Radikalbildung mit Molekularsilber (Silberpulver der Korngröße 37-60 μ) in absolutem Benzol.

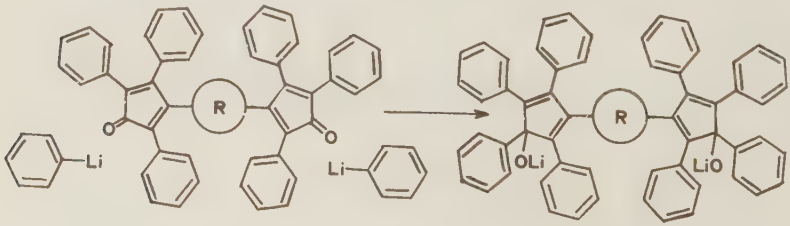


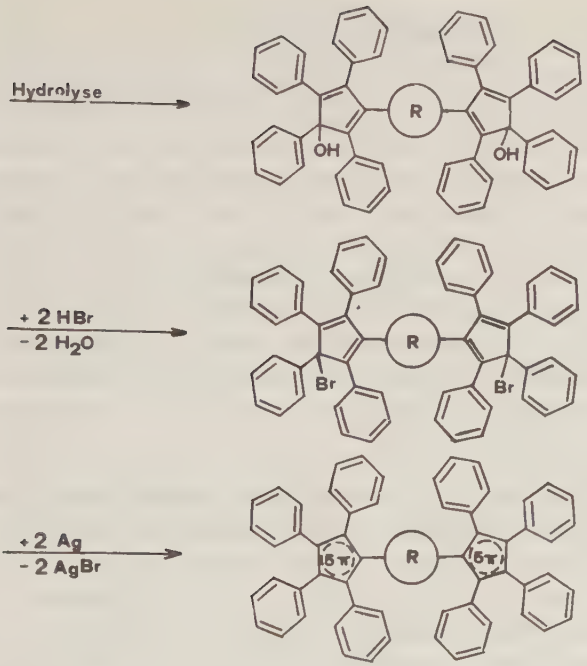
Will man Biradikale des PPCPD-Typs erhalten, so sollten diese über die Bis-Bromide aus Bis-(tetraphenyl-cyclopentadienol)-Kohlenwasserstoffen (Bis-Carbinolen) zugänglich sein.

Die Darstellung der Bis-Carbinole kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:
a) durch Synthese doppelt metallierter Brückenglieder und ihre nachfolgende Umsetzung mit der doppeltmolaren Menge Tetracyclon,



b) durch Reaktion der unterschiedlich verbrückten Bis-(tetraphenyl-cyclopentadienone) - Bis-Tetracyclone - mit der doppeltmolaren Menge Phenyllithium und nachfolgende Hydrolyse,





Die auf unterschiedlichen Wegen dargestellten Bis-Carbinole werden - wie in den Formelschemata gezeigt - mit HBr analog den Mono-Verbindungen zu den Bis-Bromiden umgesetzt. Die Reinigung der Bis-Bromide erfolgt durch Säulenchromatographie mit abs. Benzol/Kieselgel, da die Bis-Bromide gut in Benzol löslich sind[+]. Wie bei den Monoradikalen wird die Umsetzung zu den Biradikalen in abs. Benzol oder auch Toluol unter Stickstoff mit Molekularsilber bzw. mit Natrium oder Kalium durchgeführt.

[+]Die C-,H- und Br-Analysenwerte der Bis-Bromide weichen zum Teil über die Toleranzgrenze von 0,3% (absolut) von den theoretisch berechneten Zahlen ab. Es sollte bei ihrer Würdigung aber die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Substanzen berücksichtigt werden sowie die Tatsache, daß Substanzen dieses Molekulargewichts und dieser Zusammensetzung offenbar auch apparative Schwierigkeiten bei ihrer Bestimmung machen: So wiesen identische Analysen gelegentlich bei zwei parallelen Bestimmungen Unterschiede auf, die über die Toleranzgrenze hinausgingen bzw. die Summe der einzelnen Analysenwerte wich von dem Erwartungswert 100 stärker ab, als es durch Addition der Einzelwerttoleranzen möglich gewesen wäre.

4.1.1. Bis-Carbinole über doppelt metallierte Brücken

4.1.1.1. Doppelte Metallierung und Umsetzung mit Carbonylverbindungen

Der erste geschilderte Syntheseweg zeichnet sich durch die doppelte Metallierung[+] der Brückenkohlenwasserstoffe aus. Diese Reaktion erwies sich zunächst als eine schwierige präparative Hürde. H. GILMAN[38] hatte die Bromaryl-Verbindungen mit Butyllithium in Hexan/Petroläther ca. 24 Stunden am Rückfluß gekocht und dann die jeweiligen Carbonylkomponenten zur Weiterreaktion hinzugefügt. Angewandt auf die hier betrachteten Brücken ergab seine Methode keine oder nur geringe Ausbeuten. Erst eine Modifizierung dieser Vorschrift führte, bei kürzeren Reaktionszeiten, zu erheblich besseren Ausbeuten und konnte - außer bei m-Dibrombenzol und den Dibromalkanen - in allen Fällen angewendet werden.

Bei dieser Variante wurde das Butyllithium (Lösung in Hexan) unter Stickstoff vorgelegt, mit etwa dem gleichen Volumen abs. Diäthyläther versetzt - durch diesen Zusatz wird die Reaktivität des Butyllithiums erheblich gesteigert - und zu dieser Mischung die Dibromaryl-Verbindung entweder in Benzol gelöst oder in fester Form portionsweise hinzugefügt. Die Geschwindigkeit der Zugabe wurde so bemessen, daß das Reaktionsgemisch gerade am Sieden blieb. Wenn die Dibromarylkomponente vollständig hinzugefügt war, wurde noch ca. eine Stunde gerührt, zum Teil unter leichter Erwärmung, wobei sich die Aryl-dilithiumverbindung als weißer oder gelblicher Niederschlag absetzte.

Darauf wurde die Carbonylkomponente, zu Beginn der Reaktion in fester Form, gegen Ende in Benzol gelöst, zum Reaktionsgemisch gegeben.

m-Dibrombenzol dagegen wurde in abs. Tetrahydrofuran mit Magnesium zur Reaktion gebracht[39]. Diese Abwandlung mußte erfolgen, weil bei dem Versuch, die doppelte Metallierung mit Butyllithium zu erreichen, heftige Explosionen auftraten. In einer zur Zeit dieser Versuche erschienenen Veröffentlichung berichtete auch L. BRETHERICK[40] von heftigen Explosionen, als er das m-Dibrombenzol - sogar nur einfach - mit Butyllithium metallieren wollte.

[+]Metallierung soll hier nicht den Austausch von H gegen Metall, sondern den Halogen/Metallaustausch beschreiben; in beiden Fällen entstehen metallierte Kohlenwasserstoffe.

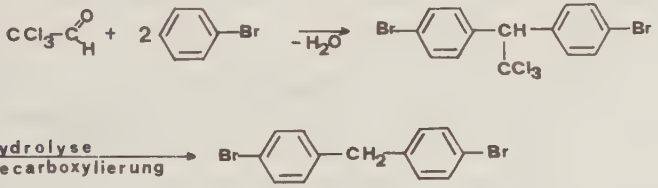
Auch die Dibromalkane wurden in dieser Arbeit mit Magnesium umgesetzt.

Nach der Hydrolyse wurden die Bis-Carbinole abgesaugt und durch Auskochen mit Benzol und/oder Äthanol gereinigt - in diesen Lösungsmitteln sind sie schlecht löslich -, wobei sie gewöhnlich bereits in analysenreiner Form anfielen.

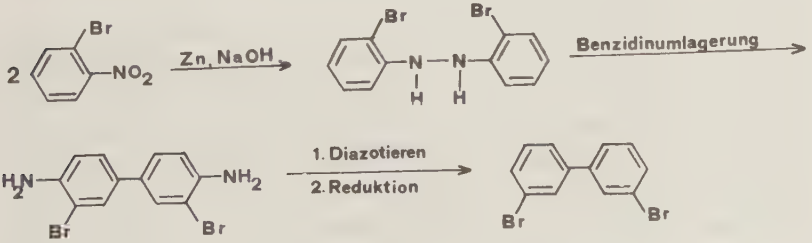
4.1.1.2. Ausgangsstoffe für die Brücken

Die zur doppelten Metallierung benötigten Dibrom-Kohlenwasserstoffe ließen sich mit wenigen Ausnahmen käuflich erwerben - so das m- und p-Dibrombenzol und die Dibromalkane - bzw. konnten durch Kernbromierung der entsprechenden Aromaten dargestellt werden.

Lediglich 4,4'-Dibromdiphenylmethan und 3,3'-Dibromdiphenyl mußten in mehrstufigen Synthesen hergestellt werden. 4,4'-Dibromdiphenylmethan wird durch Kondensation von Chloral mit Brombenzol, nachfolgende Hydrolyse und Decarboxylieren gewonnen:[41]



Zur Darstellung von 3,3'-Dibromdiphenyl wird o-Brom-nitrobenzol mit Zn/NaOH zu 2,2'-Dibromhydrazobenzol reduziert, dieses der Benzidinumlagerung unterworfen, das 3,3'-Dibrombenzidin dann diazotiert und zum 3,3'-Dibromdiphenyl reduziert.[42]



4.1.2. Bis-Carbinole über Bis-Tetracyclone

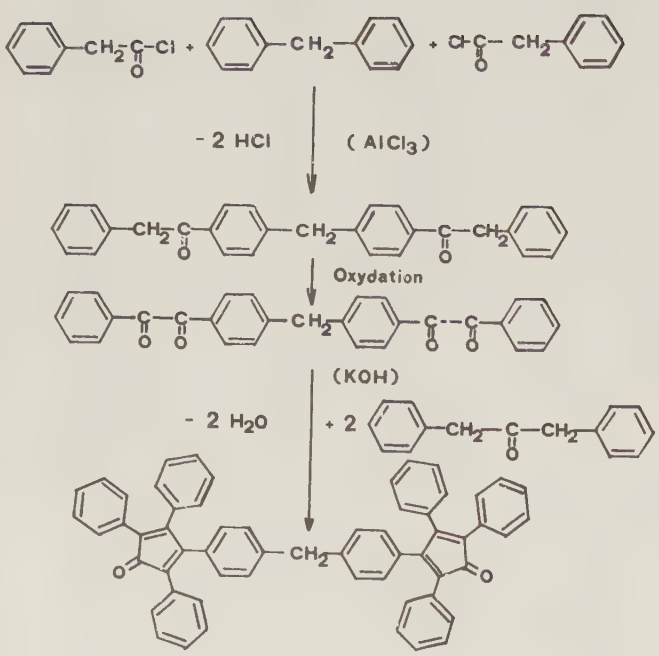
4.1.2.1. Darstellung der Bis-Carbinole

Der zweite mögliche Syntheseweg zu den Bis-Carbinolen - über die Bis-Tetracyclone - gestaltet sich etwas langwieriger. Sind die Bis-Tetracyclone erst einmal dargestellt, so ist die Reaktion zu den Bis-Carbinolen sehr übersichtlich - sie läßt sich als Titration der dunkelroten benzolischen Lösung der Bis-Tetracyclone mit Phenyllithium durchführen und kann am Verschwinden der roten Farbe verfolgt werden. Nach der Hydrolyse ist die Aufarbeitung hier allerdings schwierig, da die Löslichkeit dieser Bis-Carbinole in Benzol und Äthanol recht gut ist und so das einfache Auskochen als Reinigungsmöglichkeit entfällt. Es mußte deshalb auf die Säulenchromatographie mit Benzol/Kieselgel zurückgegriffen werden. Die Eluate wurden jeweils eingedampft und anschließend mit Äthanol aufgenommen. Aus den äthanolischen Lösungen ließen sich die Bis-Carbinole nur durch Ausfällen mit Wasser erhalten. Diese Produkte erwiesen sich bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung wiederum als nicht einheitlich, so daß angenommen werden kann, daß während der Säulenchromatographie eine teilweise Zersetzung eingetreten war.

Die so gewonnenen Fraktionen wurden dennoch mit HBr weiter umgesetzt, weil sie nur solche Verunreinigungen enthielten, die wegen ihres geringen R_F-Wertes leicht von den Bis-Bromiden durch Säulenchromatographie abgetrennt werden konnten. Die zu Analysen und Spektren herangezogenen Proben der Bis-Carbinole dagegen wurden wiederholt durch präparative Schichtchromatographie gereinigt. Ihre C-H-Analysen weisen aber grundsätzlich stärkere Abweichungen vom Theoriewert auf, als dies bei den Bis-Carbinolen des anderen Reaktionsweges der Fall ist.

4.1.2.2. Synthese der Bis-Tetracyclone

Die Darstellung der Bis-Tetracyclone erfordert eine lange Reaktionsfolge. Sie kann - wie in Abb. 4 gezeigt - entweder von entsprechenden Dinitrilen über eine GRIGNARD-Reaktion oder durch doppelte Phenacetylierung der jeweiligen Arylkohlenwasserstoffe zu den Bis-Desoxybenzoinen führen, aus denen durch Oxydation die Bis-Benzile und schließlich durch Kondensation mit Dibenzylketon die Bis-Tetracyclone entstehen.



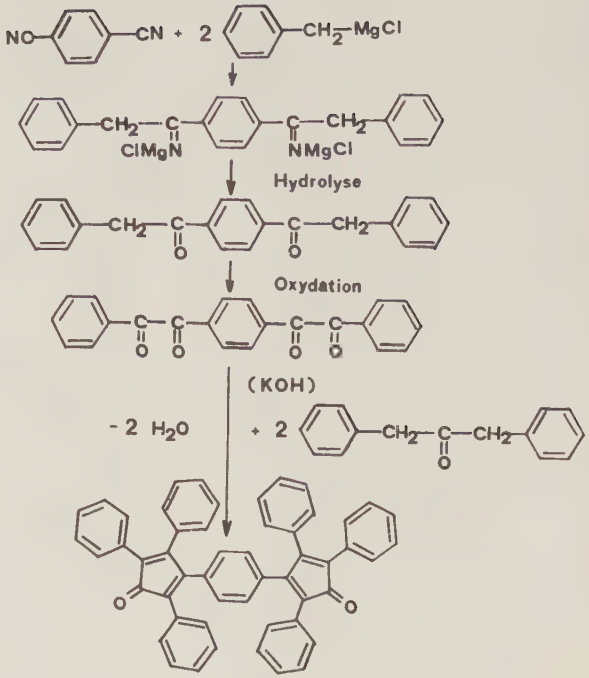


Abbildung 4 Bis-Tetracyclon-Synthesen

Das p,p'-Diphenylendinitril mußte hier noch durch doppelte SANDMEYER-Reaktion aus Benzidin dargestellt werden; die anderen Ausgangsverbindungen waren käuflich.

4.1.3. Vergleich der Synthesewege

Ein Vergleich der beiden Synthesewege zu den Biradikalen zeigt, daß die Vorteile auf der Seite der doppelten Metallierung liegen:
Diese Reaktionsfolge führt - wenn die Dibromarylverbindungen leicht zugänglich sind - in weniger Schritten zu den Bis-Bromiden,
die Bis-Carbinole fallen in einfach zu reinigender Form an, und
der Variation der Brückenglieder sind fast keine Grenzen gesetzt.

Die Beschränkung auf wenige Brücken ist - neben dem langen Reaktionsweg zu den Bis-Tetracyclonen - auch der wesentliche Nachteil des zweiten Reaktionsweges. Viele der Brücken, die in dieser Arbeit betrachtet werden, sind bei Bis-Tetracyclonen bisher literaturunbekannt. Dies sind die zu 6a, 7a, 8a, 9a und 10a (siehe Abb. 5) analogen Bis-Tetracyclone. Das m-phenylenverknüpfte Bis-Tetracyclon - zu 5a analog - konnten H. KURRECK und S. OESTREICH[16] inzwischen erstmals synthetisieren.

Aus den OH-stellungsisomeren Bis-Carbinolen sollten nicht nur identische Biradikale und Bis-Kationen (siehe Abb. 6), sondern auch identische Bis-Bromide entstehen, sofern - S_{N1}-Mechanismus - ein kationischer Zwischenstoff gebildet wird, dessen positive Ladung mesomer über den Fünfring delokalisiert ist und damit einen Angriff des Brom-Anions an jeder Fünfringposition ermöglicht. Dieser Effekt konnte von W. BROSER, P. SIEGLE und H. KURRECK[43] bei der Umsetzung stellungsisomerer Mono-Carbinole zu den Bromiden nachgewiesen werden. Setzten sie 5-fach gleichartig substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienole ein, so entstanden scharfschmelzende Bromide, denn es konnte sich nur ein mögliches Isomeres bilden; wurden dagegen OH-stellungsisomere Carbinole eingesetzt, so entstanden daraus jeweils Produkte mit gleichem, sehr weitem Schmelzintervall (60-120°); es war offenbar in jedem Fall das gleiche Gemisch Br-stellungsisomerer Bromide entstanden.

Die Bis-Carbinole dieser Arbeit können als zusammengesetzt aus zwei identischen, jeweils einfach substituierten Mono-Carbinolen aufgefaßt werden. Dementsprechend sollte bei ihrer Umsetzung zu den Bis-Bromiden der zweite oben erwähnte Fall, Bromide mit einem großen Schmelzbereich, beobachtet

werden. Entgegen dieser Erwartung zeigen einige Bis-Bromide einen scharfen Schmelzpunkt; andere wiederum konnten nur als amorphe Pulver erhalten werden (s. exp. Teil). In den Fällen, in denen OH-stellungsisomere Bis-Carbinole eingesetzt wurden, stimmen die Schmelzpunkte bei den p-phenylenverknüpften Bis-Bromiden ungefähr überein (269-270° bei 1b und 273-274°C bei 13b; die p,p'-diphenylenverknüpften Substanzen unterscheiden sich stark (295-300°C bei 2b, 14b weiter Schmelzbereich); die diphenylmethan- und diphenyläthanverknüpften Bis-Bromide aus verschiedenen Synthesewegen wurden jeweils nur amorph erhalten, ihre Erweichungsbereiche unterscheiden sich allerdings eindeutig voneinander (siehe Tab. 9). Zusammenfassend kann angenommen werden, daß eine vollständige Isomerisierung bei der Darstellung der Bis-Bromide aus OH-stellungsisomeren Bis-Carbinolen nicht eingetreten ist.

4.2. Dargestellte Substanzen

Durch doppelte Metallierung konnten die in Abb. 5 verzeichneten Bis-Carbinole, Bis-Bromide, Biradikale und Bis-Kationen dargestellt werden.

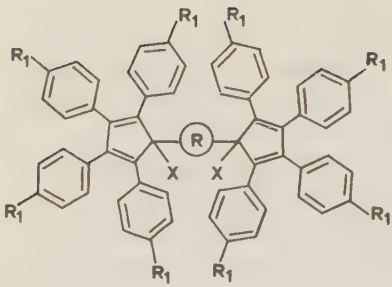
Die Umsetzungen erfolgten mit Butyllithium, nur 5a und 6a wurden über die Bis-GRIGNARD-Verbindungen gewonnen.

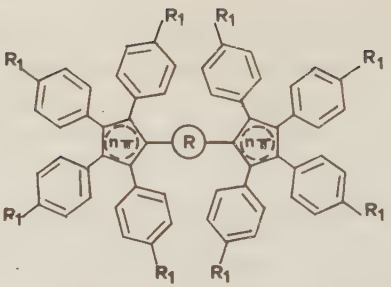
In vier Fällen führte die Reaktionsfolge nur bis zu den Bis-Carbinolen, und zwar bei 9a, 10a, 11a und 12a. Dabei wurden mit Butyllithium 9a und 10a, mit der entsprechenden doppelten GRIGNARD-Verbindung 11a und 12a dargestellt.

Bei diesen vier Bis-Carbinolen ergab die Umsetzung mit HBr nicht die gewünschten Bis-Bromide. So konnten nach dem Behandeln mit HBr bei Verbindung 9a zwei farbige Stoffe isoliert werden: eine gelbe Substanz mit einem R_F- Wert um 0,8 und eine rote Substanz mit einem etwas kleineren R_F-Wert. Beide enthielten nach der Elementaranalyse kein Brom; sie ergaben mit Molekularsilber in Toluol auch kein Radikal. Die weitere Aufklärung der Struktur dieser Verbindungen ist noch im Gange.

Ebenso konnte nach der Einwirkung von HBr auf 10a keine bromhaltige Substanz isoliert werden.

Um zu überprüfen, ob hier die sterischen Verhältnisse in der Umgebung der OH-Gruppe eine Umsetzung verhindern, wurden monomere Analoga des Bis-Car-

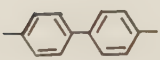




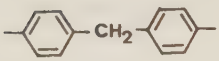
X = OH ; Bis-Carbinol ; Index a
X = Br ; Bis- Bromid ; Index b

n = 5 ; Biradikal ; Index c
n = 4 ; Bis-Kation ; Index d

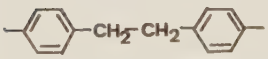
R=1



R=2

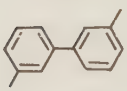


R=3

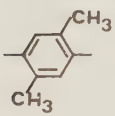


R=4

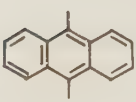
R=5, 6



R=7

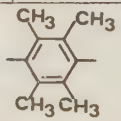


R=8



R=9

R	R_1				
1	H	1a	1b	1c	1d
2	H	2a	2b	2c	2d
3	H	3a	3b	3c	3d
4	H	4a	4b	4c	4d
5	H	5a	5b	5c	5d
6	CH_3	6a	6b	6c	6d
7	H	7a	7b	7c	7d
8	H	8a	8b	8c	8d
9	H	9a			
10	H	10a			
11	H	11a			
12	H	12a			



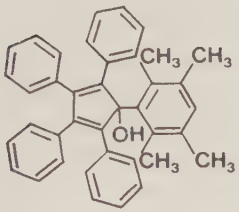
R=10

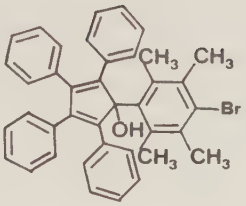
$-CH_2-CH_2-CH_2-$ R=11

$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ R=12

Abbildung 5 R-Schlüssel und Tabelle der über doppelte Metallierung dargestellten Substanzen. Leerstellen in der Tabelle: Substanzen konnten nicht synthetisiert werden.

binols 10a, die Substanzen 19 und 20,

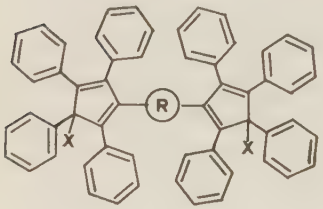
19 

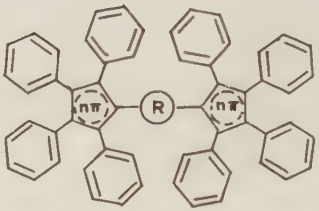
20 

- 1-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien-1-ol sowie 1-(4-Brom-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien-1-ol - durch Reaktion der entsprechenden bromsubstituierten Aromaten mit Butyllithium und Weiterreaktion mit Tetracyclon erzeugt. Die beiden Carbinole reagierten mit HBr nur zu Verbindungen, bei denen das HBr in irgendeiner Weise locker an das Molekül gebunden war. So stimmte bei dem Reaktionsprodukt 19+HBr das Massenspektrum exakt mit dem des Carbinols 19 überein; es trat nur zusätzlich der HBr-Peak bei 82/80 auf. Die gelbe Lösung dieser Substanz in Benzol wurde beim Schütteln mit Wasser sehr schnell völlig farblos, offenbar wurde dabei das locker gebundene HBr abgespalten. Mit den üblichen Methoden zur Radikalbildung konnte auch bei diesem Stoff kein Radikal erhalten werden (keine Farbänderung der Lösung in Richtung auf die violette Farbe des ZIEGLER-Radikales). Offenbar verhindern die Methylgruppen in den o- und o'-Positionen des Phenylringes, der durch die metallorganische Synthese eingeführt worden ist, die sonst problemlose Umsetzung zu den Bromiden.

Die tri- und tetramethylenverknüpften Bis-Carbinole 11a und 12a weisen diese sterische Hinderung nicht auf; andererseits weicht ihr Grundgerüst erheblich von dem der anderen Carbinole ab, weil das Fünfring-C-Atom 1 neben der Hydroxylgruppe einen Alkylrest trägt. Damit ist im Sauren eine Dehydratisierung zu Fulvensystemen möglich. Dies könnte erklären, weshalb bei der Umsetzung mit HBr stark farbige Substanzen entstanden, aus denen sich mit den zur PPCPD-Darstellung üblichen Methoden kein Radikal erzeugen ließ. Die Untersuchung dieser Reaktionsprodukte ist noch nicht abgeschlossen.

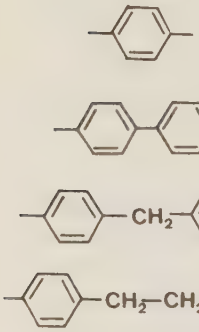
Aus Bis-Tetracyclonen wurden nach dem zweiten Reaktionsweg die folgenden Verbindungen dargestellt:





X = OH ; Bis-Carbinol ; Index a
X = Br ; Bis-Bromid ; Index b

n = 5 ; Biradikal ; Index c
n = 4 ; Bis-Kation ; Index d



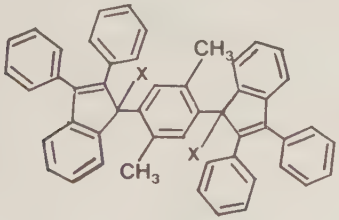
R				
1	13a	13b	13c=1c	13d=1d
2	14a	14b	14c=2c	14d=2d
3	15a	15b	15c=3c	15d=3d
4	16a	16b	16c=4c	16d=4d

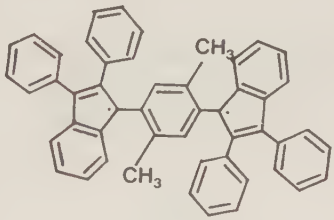
Abbildung 6 R-Schlüssel und Tabelle der aus Bis-Tetracyclonen dargestellten Substanzen

Die in dieser Arbeit benutzten Bis-Tetracyclone waren literaturbekannt[44].

Mono- und Bis-Carbinole sowie Bis-Bromide wurden durch Elementar-Analyse, IR- und Massenspektren in bezug auf Reinheit, Zusammensetzung und Konstitution gesichert. Die experimentellen Einzelheiten der Darstellung, Analysenergebnisse usw. sind im Abschnitt 6 aufgeführt.

Die weitreichende Verwendbarkeit der doppelt metallierten Brückenglieder wurde in einem orientierenden Versuch mit einer anderen Carbonylkomponente getestet. Dazu wurde die Brücke 8 mit 2,3-Diphenyl-indenon-(1) umgesetzt. Das Bis-Carbinol wurde nach einmaligem Auskochen mit Äthanol und anschließendem Trocknen sofort mit HBr behandelt. Es entstand eine Substanz mit dem Aussehen und den Lösungseigenschaften, die für die Bis-Bromide der hier untersuchten Reihe üblich sind. Vor allem läßt sich diese Substanz ohne jede Schwierigkeit mit Molekularsilber in ein Radikal überführen.





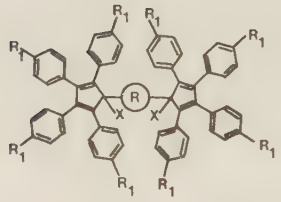
X : OH bzw. Br

Im EPR-Experiment wird an dieser Verbindung ein Triplettspektrum beobachtet. Es handelt sich also um ein Zweispinsystem, das mit den Biradikalen dieser Arbeit verwandt ist.

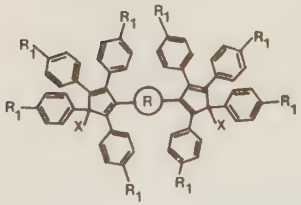
Entsprechend dem Charakter eines orientierenden Experimentes ist diese Substanz nicht durch Analysen und - mit Ausnahme des EPR-Spektrums - durch Spektren belegt und tritt auch nicht im Substanzenschlüssel auf.

Um Biradikale in Substanz darstellen und unter Inertgas in EPR-Küvetten umfüllen zu können, wurde eine entsprechende Apparatur entwickelt. Ihre Güte wurde durch die Darstellung einer Probe des TSCHITSCHIBABINschen Kohlenwasserstoffes in Substanz überprüft. Da dieses Experiment befriedigend verlief, wurden auch die Biradikale 1c und 5c in fester Form isoliert.

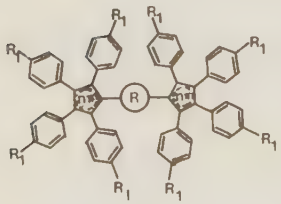
4.3. Substanzenschlüssel



Grundgerüst für R=1-12,17,18
X=OH ; Bis-Carbinol; Index a
X=Br ; Bis-Bromid ; Index b

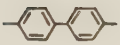


Grundgerüst für R=13-16
X=OH ; Bis-Carbinol; Index a
X=Br ; Bis-Bromid ; Index b

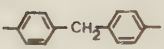


Grundgerüst für R=1-18
n=5 ; Biradikal ; Index c
n=4 ; Bis-Kation ; Index d

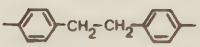
R = 1, 13



R = 2, 14



R = 3, 15

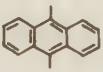


R = 4, 16

R = 5, 6

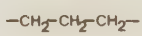
R = 7

R = 8

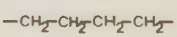


R = 9

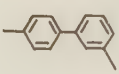
R = 10



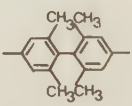
R = 11



R = 12



R = 17



R = 18

R	R_1				
1	H	1a	1b	1c	1d
2	H	2a	2b	2c	2d
3	H	3a	3b	3c	3d
4	H	4a	4b	4c	4d
5	H	5a	5b	5c	5d
6	CH_3	6a	6b	6c	6d
7	H	7a	7b	7c	7d
8	H	8a	8b	8c	8d
9	H	9a			
10	H	10a			
11	H	11a			
12	H	12a			
13	H	13a	13b	13c=1c	13d=1d
14	H	14a	14b	14c=2c	14d=2d
15	H	15a	15b	15c=3c	15d=3d
16	H	16a	16b	16c=4c	16d=4d
17+	H	17a	17b	17c	
18+	H	18a	18b	18c	

Substanzen 19 und 20 siehe Seite 35

+ Diese Substanzen hat D. BRAASCH[45] in seiner Diplomarbeit dargestellt.

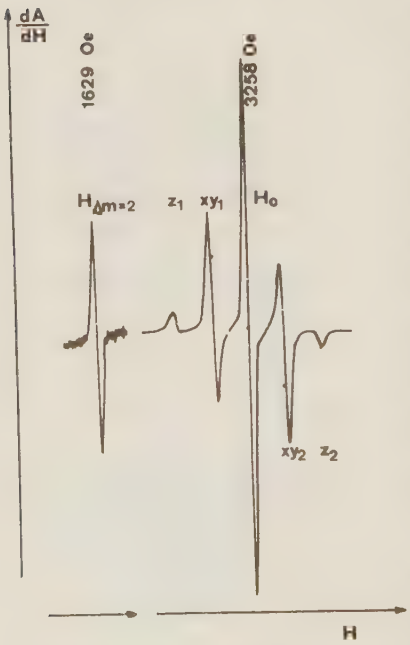
5. Ergebnisse der Messungen

5.1. EPR-Messungen an den Biradikalen

5.1.1. Meßergebnisse

Die Radikale wurden sämtlich bei 170 K in ca. 10^{-3} m Lösung in Toluol untersucht. Diese Bedingungen hatten sich nach langwierigen Versuchen (Toluol bei Temperaturen zwischen 130–170 K, Benzol bei verschiedenen Temperaturen, Durol) als besonders günstig in bezug auf die Auflösung der Spektren erwiesen (vgl. auch S. 47). Die Abspaltung des Broms erfolgte durch Silberpulver bzw. mit Kalium.

Die EPR-Spektren der Biradikale aus Br-stellungsisomeren Bis-Bromiden stimmen in ihren charakteristischen Daten überein. Diese Biradikale sind also identisch und werden deshalb im Textteil und in der Tabelle nur mit einer Substanznummer bezeichnet.



Alle Biradikale – mit Ausnahme der Substanz 1c – zeigen ein Triplettspektrum der nebenstehend abgebildeten Art. Es sind z- und xy-Komponenten zu erkennen, wie es dem Triplettspektrum eines Stoffes mit zylindersymmetrischen Molekülen entspricht (s. aber Diskussion). Allen Triplettspektren überlagert ist ein Signal bei g = 2 (H_o-Signal), also die Absorptionslinie eines Dublett-Radikals. Dieses Signal tritt bei der Präparierung der Probe als erstes auf und wird dann im Verlaufe der Ausbildung des Triplettspektrums kleiner. Bei thermischer Belastung der Probe wird in der Regel ein erneutes Auftreten von Dublett-Radikalen durch die Zunahme der Intensität des H_o-Signals deutlich. Die Abbildung zeigt ein im Rahmen dieser Versuche sehr gutes Verhältnis der Intensitäten von Triplett- und Dublett-Absorption. Bei den meisten Spektren ist das Dublett-Signal erheblich intensiver, wie es auch aus den folgen-

den Abbildungen hervorgeht. Die Abb. 7a bis 7f zeigen die EPR-Spektren der Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-Verbindungen dieser Arbeit, die ein Triplettspektrum aufweisen. Es ist jeweils der z_2/z_1-Abstand in Feldeinheiten angegeben. Da $\frac{z_2-z_1}{2} = D'$ ist, wird damit ein Vergleich der Nullfeldaufspaltung der Spektren ermöglicht. In der Abb. 8 sind alle Spektren, mit gleichem Papier- und Magnetfeldvorschub aufgezeichnet, nebeneinandergestellt, um so einen unmittelbaren Eindruck von den Größenverhältnissen zu vermitteln.

Bei allen Triplettspektren ließ sich neben der Hochfeldabsorption auch das Halbfeldsignal $H_{\Delta m=2}$ (bei g=4) nachweisen. Eine Ausnahme bildete lediglich das Biradikal 3c. Die Intensität des Halbfeldüberganges ist bei D-Parametern um 50 Oe etwa um den Faktor 1/1000 geringer als die der Übergänge bei hohem Feld. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist D^2 proportional[27]. Da D von 3c - verglichen mit den übrigen Biradikalen dieser Arbeit - klein ist, wird verständlich, daß das Halbfeldsignal bei 3c nicht gefunden wurde.

Von den z- bzw. xy-Komponenten sowie der Absorptionslinie bei $g = 2$ wurden die Feldwerte bestimmt. Daraus ließ sich nach der Gleichung (6) und (7) der D-Parameter berechnen. Aus D und H_o wurde nach der Beziehung (8) die Lage des Halbfeldes ermittelt. Die berechneten Werte stimmen gut mit den gemessenen überein . Alle ermittelten Werte sind in der Tab. 1 aufgeführt.

Die genannten Daten beweisen das Vorliegen eines Triplettzustandes bei den untersuchten Biradikalen - wiederum mit Ausnahme von 1c . Die Tatsache, daß ein Halbfeldsignal beobachtet werden konnte, ist besonders wichtig, weil damit die Möglichkeit ausgeschlossen ist, daß eine eventuell auftretende anisotrope HFS fälschlicherweise als ein Triplett-Spektrum interpretiert wird[+].

Zwischen dem D-Parameter eines Triplett-Spektrums und dem Abstand r_{12} der beiden einsamen Elektronen gilt die Beziehung

$$D = 3/\mu_B \cdot r_{12}^{-3} \ .$$

Die mit Hilfe dieser Gleichung aus D berechneten Werte des Elektronenab-

---

[+]Eine solche anisotrope HFS setzt allerdings vergleichsweise große Protonenkopplungskonstanten voraus, die hier nicht gegeben sind.

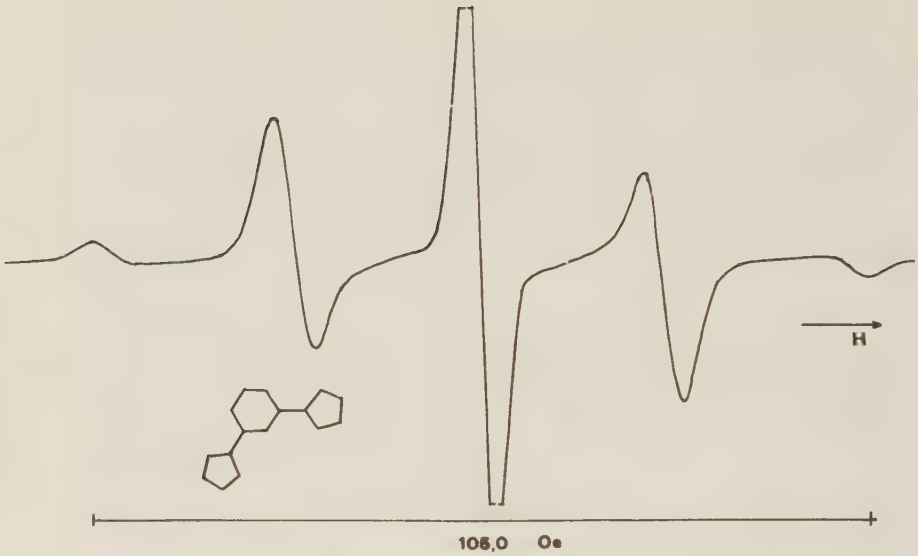


Abbildung 7a EPR-Triplettspektrum von 5c

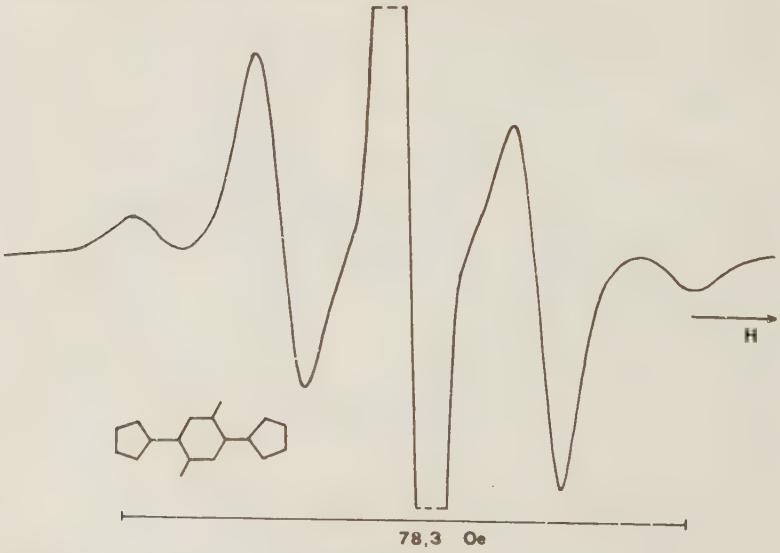


Abbildung 7b EPR-Triplettspektrum von 8c

Abbildung 7 EPR-Triplettspektren der Bis-ZIEGLER-Radikale dieser Arbeit mit Symbol der jeweiligen Brücke und der Angabe von 2D'

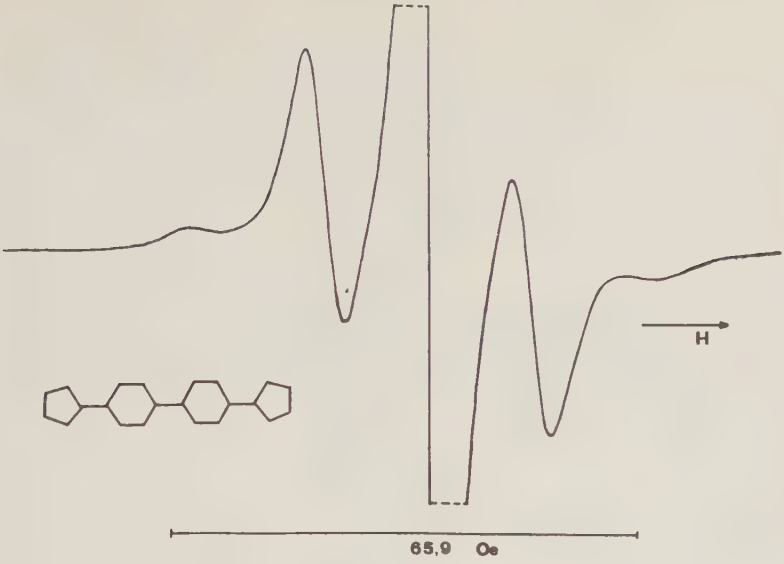


Abbildung 7c EPR-Triplettspektrum von 2c

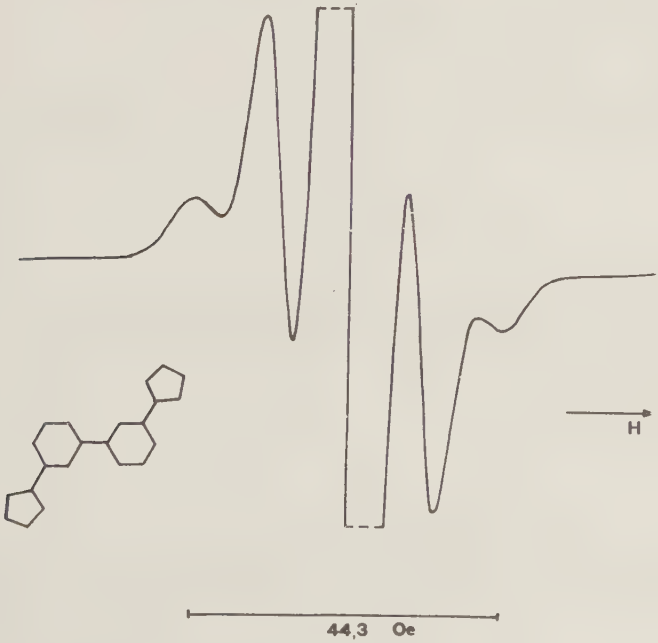


Abbildung 7d EPR-Triplettspektrum von 7c

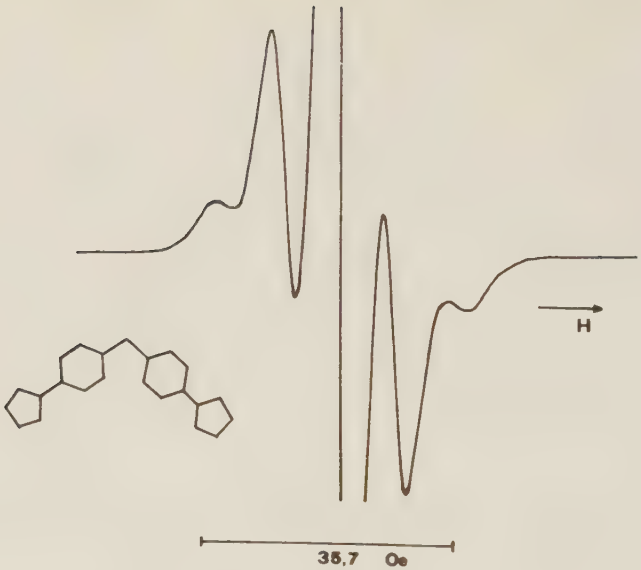


Abbildung 7e EPR-Triplettspektrum von 3c

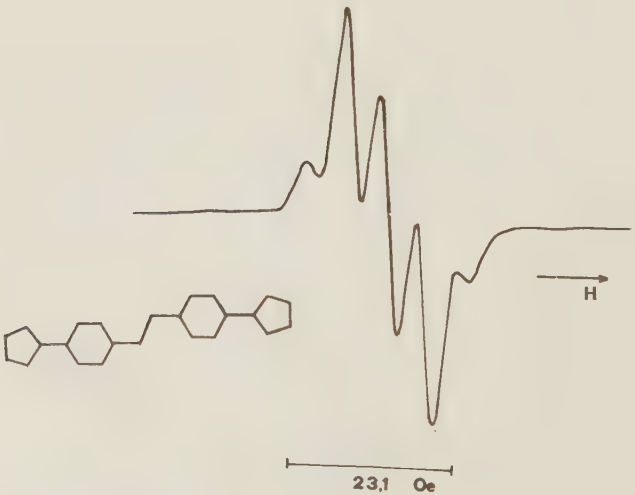


Abbildung 7f EPR-Triplettspektrum von 4c(trans)

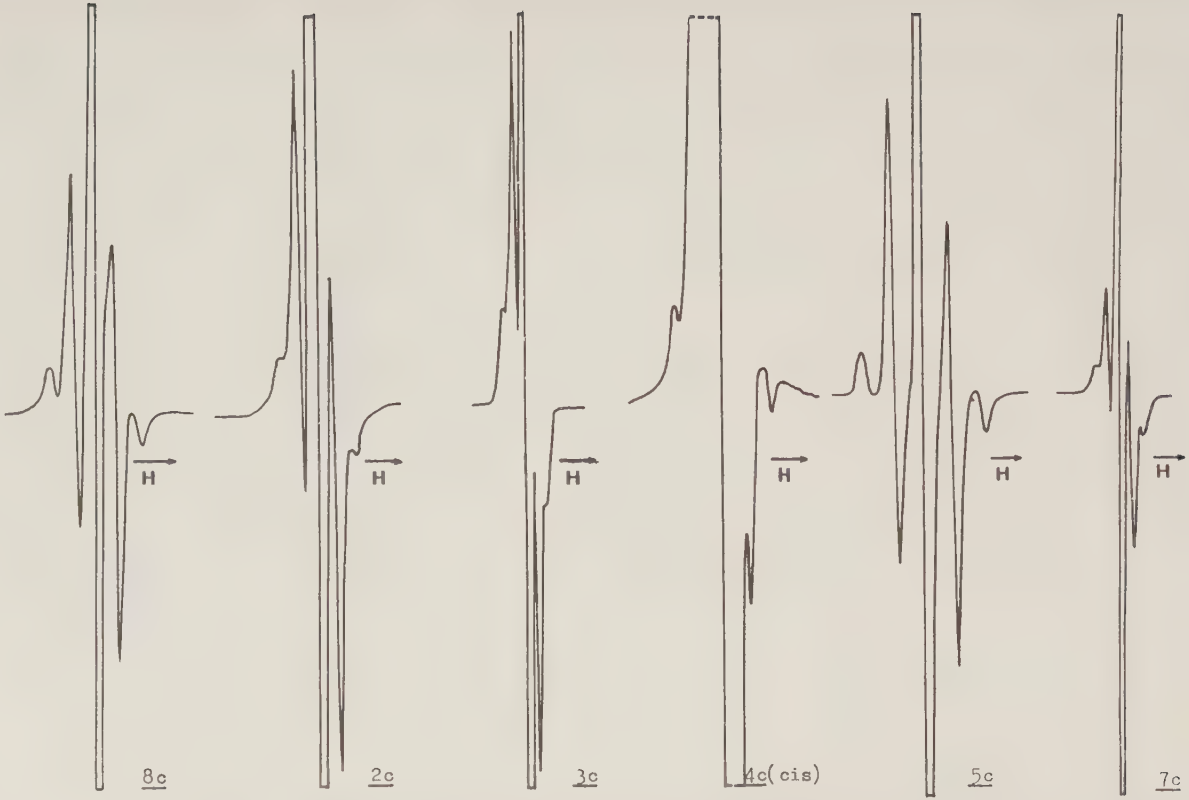


Abbildung 8 Unmittelbarer Vergleich der Größenverhältnisse der unterschiedlichen Triplettspektren; alle Spektren mit gleicher Geschwindigkeit des Papier- und Magnetfeldvorschubs geschrieben

Biradikal	$^{+}D_z \cdot 10^3$ (cm^{-1})	$^{+}D_{xy} \cdot 10^3$ (cm^{-1})	r_{Dz} (Å)	r_{Modell} (Å)	$H_{\Delta m=2}$ (Oe) gem.	$H_{\Delta m=2}$ (Oe) ber.
1c	-	-	-	8,3	-	-
2c	3,08	2,9	9,5	12,5	1630	1630
3c	1,67	2,0	11,6	11,5	-	-
4c	3,87	4,1	8,8	9,2(cis)g 6,3(cis)v	1629	1630
	1,08	1,2	13,4	14,8(trans)		1630
5c	4,91	4,8	8,1	7,1	1628	1629
6c	4,86	4,6	8,3	7,1	1629	1629
7c	2,0	2,0	10,8	8,4(cis) 11,0(trans)	1630	1630
8c	3,66	3,6	8,9	8,3	1628	1629
17c‡	1,81 2,00	1,78	11,05	11,05		
18c‡	1,38	1,38	12,4	12,5		

+Die D-Parameter in Tab. 1 weisen eine Fehlerbreite von ± 1 Oe bzw. $0{,}09 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} auf. Diese Fehlerbreite wurde aus einer Meßreihe am Biradikal 5c ermittelt und auf die anderen Substanzen übertragen. Aus dieser Fehlerbreite ergeben sich auch Abweichungen in den Werten von r_D. Die entsprechenden maximalen Abweichungen sind in der Abb.15 mit Strichsymbolen an den Meßpunkten markiert.

‡Werte aus der Diplomarbeit D. BRAASCH[45]

Tabelle 1 D-Parameter, aus D_z und aus Molekülmodellen bestimmte Abstände der Spindichteschwerpunkte sowie gemessene und aus D berechnete Halbfeldresonanz $H_{\Delta m=2}$ der Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-Verbindungen

standes sind in der Tab. 1 den Werten gegenübergestellt, die sich aus Dreiding-Molekülmodellen bzw. durch geometrische Konstruktion ergeben. Bei der Vermessung der Dreiding-Molekülmodelle wurde angenommen, daß das Radikalelektron in der Mitte des Fünfringes lokalisiert ist. Aus diesem Grunde wurde für r_{Modell} der Abstand der Fünfringzentren gesetzt. Diese Annahme ergibt sich aus den mesomeren Grenzformeln des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Radikals (s. später S. 75), aus denen hervorgeht, daß das Elektron über alle Fünfring-Kohlenstoffatome gleichmäßig delokalisiert ist. Als Schwerpunkt der Elektronendichte ist deshalb das Zentrum der Fünfringe anzusehen und r_{Modell} entspricht dem Abstand der Fünfringzentren.

In Abb. 9 a und b werden die Triplettspektren des unsubstituierten (5c) und des achtfach p-methylsubstituierten (6c) Bis-ZIEGLER-Radikals gezeigt. Ihre Spektren unterscheiden sich praktisch nicht voneinander.

Die Biradikale 1c und 5c waren in Substanz isoliert worden, ihre Pulver wurden mit der EPR spektroskopiert. Bei 1c ließ sich auch unter diesen Bedingungen neben einem sehr intensiven Dublettsignal keine weitere EPR-Absorption und damit auch kein Hinweis auf einen Triplett-Anteil finden. Das EPR-Spektrum des Pulvers von 5c zeigt eine im Vergleich zum Spektrum der festen Lösung des Biradikals erheblich schlechtere Auflösung der Triplettsignale.

Beim p,p'-diphenylenverknüpften Biradikal 2c nimmt die Intensität der Triplett-Linien bei Erhöhung der Temperatur zu. Diese Beobachtung kann aus mehreren Gründen nur qualitativ beschrieben werden: Das Biradikal 2c ergab nur in toluolischer Lösung ein ausreichend intensives, gut aufgelöstes Triplett-Spektrum. Der Temperaturbereich, in dem Biradikallösungen in Toluol untersucht werden können, ist aber nur sehr eng. Oberhalb von ca. 180 K ist die Viskosität der Lösung zu gering, um die notwendige Fixierung der Moleküle in der Lösungsmittelmatrix zu bewirken, unterhalb von bestenfalls 155 K kristallisiert die bis dahin hochviskose Lösung völlig durch, wodurch eine (z.T. erhebliche) Verschlechterung der Auflösung der Spektren bewirkt wird (s. Abb. 11). Die Intensität der Triplett-Linien von 2c ist aber erst bei ca. 170 K so groß, daß die z-Komponenten meßbar werden, indem sie sich als selbständige Peaks abzeichnen und nicht nur als Schultern auf den Flanken der xy-Komponenten zu erkennen sind. Oberhalb von ca. 180 K wird die Auflösung durch Linienverbreite-

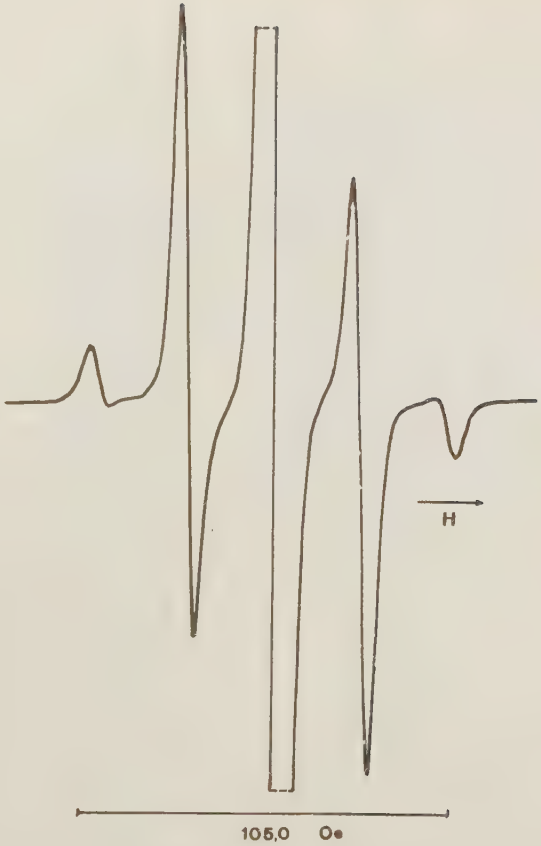


Abbildung 9a Triplettspektrum des unsubstituierten, m-phenylenverbrückten Biradikals 5c

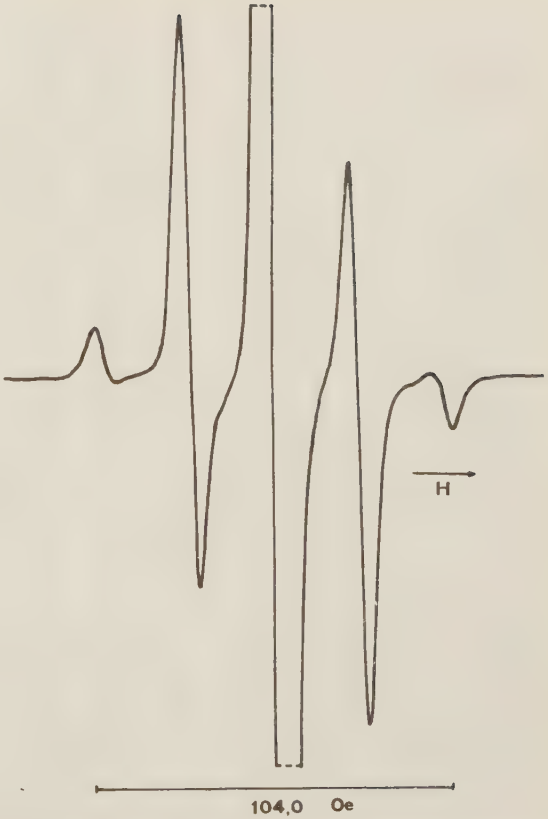
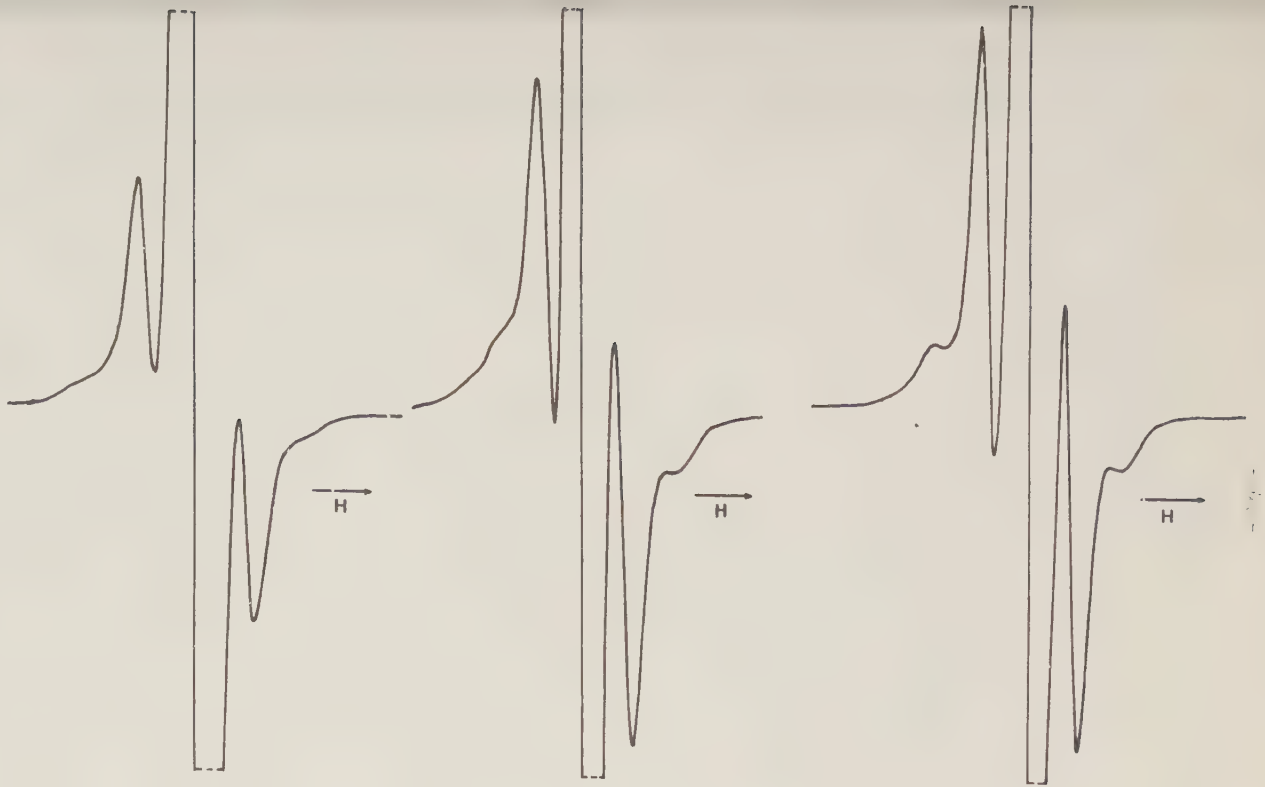


Abbildung 9b Triplettspektrum des achtfach p-methylsubstituierten, sonst analog zu 5c gebauten Biradikals 6c



160 K 170 K 180 K

Abbildung 10a Signalintensitäten der Hochfeld-Triplettlinien von 2c bei unterschiedlichen Temperaturen (Temperaturgang von 160 zu 180 K)

Abbildung 10b Signalintensitäten der Hochfeld-Triplettlinien von 5c bei unterschiedlichen Temperaturen; gestrichelt die Signalintensität am Ende der Meßreihe, (Temperaturgang von 180 zu 160 K, dann wieder auf 180 K)

rung schnell schlechter und läßt keine Messungen mehr zu. Das Biradikal 5c zeigt als Prototyp der übrigen Biradikale diesen Anstieg der Intensität der Triplett-Linien nicht, vielmehr tritt bei Temperaturerhöhung eine Abnahme der Intensitäten ein, wie es dem normalen CURIE-Verhalten entspricht (Abb. 10a und 10b).

Die Verringerung der Intensitäten könnte hier auch auf eine Abnahme der Radikalkonzentration zurückzuführen sein; so zeigt das gestrichelt gezeichnete Spektrum von 5c bei 180 K, das am Ende der Meßreihe aufgenommen wurde, daß im Verlauf der Messungen die Radikalkonzentration geringer wird. Die Spektren von 2c wurden deshalb von 160 zu 180 K aufgenommen, die des Biradikals 5c von 180 zu 160 K. Durch diese Reihenfolge , in der die Signalintensität jeweils zunimmt, ist sichergestellt, daß der beobachtete Effekt nur durch das Temperaturverhalten der radikalischen Spezies verursacht wird. Mit der Einschränkung der zeitabhängigen Abnahme der Radikalkonzentration erwiesen sich die Temperaturgänge jeweils als reversibel.

Das Triplett-Spektrum des auf Seite 37 erwähnten 1,4-Bis-(2,3-diphenyl-indenyl-1)-2,5-dimethyl-benzols, des ersten Vertreters einer weiteren Klasse neuer Biradikale, ist als Abb. 12 zu sehen. Die charakteristischen Daten dieses Biradikals sind neben dem Spektrum aufgeführt.

Der im Vergleich zum Bis-ZIEGLER-Radikal mit gleicher Brücke (8c) größere Wert für D deutet an, daß die Elektronendichte an den Fünfring-C-Atomen, die unmittelbar mit der Brücke verbunden sind, größer ist als beim Bis-PPCPD-System. Allerdings sollten erst noch weitere Biradikale dieser Art vorliegen, um eine solche Aussage für die ganze Substanzklasse machen zu können.

5.1.2. Diskussion

In allen EPR-Spektren der Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-Radikale tritt eine Dublett-Absorption auf. Diese muß einem Monoradikal zugeordnet werden, wie es bei einer stufenweisen Bildung des Biradikals intermediär auftritt. Es könnte zudem durch Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel gebildet werden, etwa nach dem Schema

Lösungsmittel		Biradikal		Dublettradikale
H-R	+	·R'-R'·	⟶	R· + H-R'-R'·

Allerdings sind auch bei Proben mit CCl_4 als Lösungsmittel die Dublett-Absorptionen vorhanden.

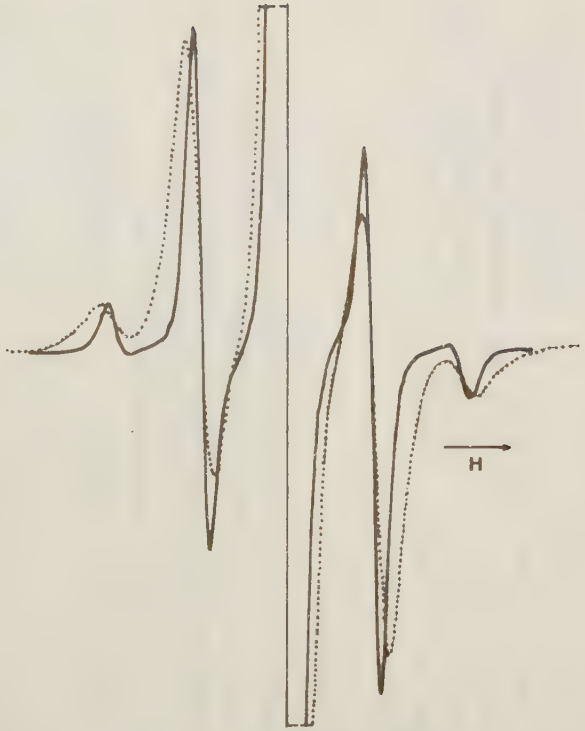


Abbildung 11 Triplettspektrum von 5c bei 160 K; durchgezogene Kurve vor, gepunktete Kurve nach dem Kristallisieren des Lösungsmittels

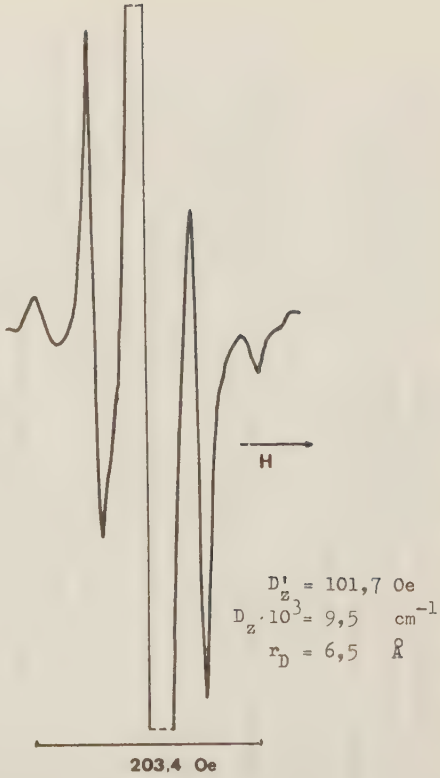
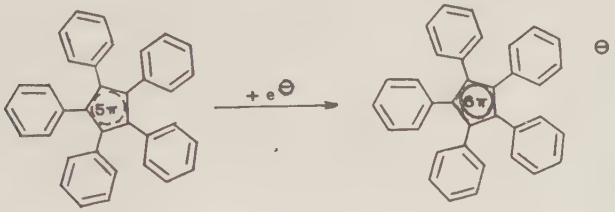


Abbildung 12 Triplettspektrum des 1,4-Bis-(2,3-diphenyl-indenyl-1-)-2,5-dimethyl-benzols bei 170 K in Toluol

Bei der Darstellung des monomeren ZIEGLER-Radikals mit Kalium kann das PPCPD-Radikal-System weiterreduziert werden zu dem aromatischen, diamagnetischen 6π-Elektronensystem des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Anions.



Verläuft die Weiterreduktion bei den Biradikalen jeweils nur halbseitig, so bleibt die andere radikalische Hälfte intakt, und es ist ein neues Monoradikal entstanden. Dieser Vorgang kann ebenfalls erklären, weshalb bei einem erneuten Erhitzen der Lösung - in Gegenwart von Kalium - wieder eine Intensitätszunahme des von Dublett-Radikalen herrührenden Signals auftritt.

Vor der Diskussion der Triplettspektren soll der Einwand behandelt werden, die Spektren könnten durch intermolekulare Kopplung zweier Einspinsysteme hervorgerufen sein. Eu. MÜLLER und I. MÜLLER-RODLOFF haben bei der Untersuchung des ZIEGLER-Radikals mit der GOUYschen Waage festgestellt, daß selbst bei tiefen Temperaturen das Radikal nicht dimerisiert oder oligomerisiert[46]. H. KURRECK[37] beobachtete bei seinen EPR-Untersuchungen an ZIEGLER-Radikalen auch bei maximaler Konzentration keine ungewöhnlichen Effekte, die die Vermutung intermolekularer Triplett-Kopplung erlauben würden[+]. Neben dem Umstand, daß intermolekulare Kopplung von ZIEGLER-Radikalsystemen nie beobachtet wurde, wird das Vorliegen eines intramolekularen Tripletts bei den Bis-ZIEGLER-Radikalen auch durch den Zusammenhang zwischen den EPR-Meßergebnissen und den strukturellen Verhältnissen der jeweiligen Verbindungen bewiesen.
Wird der Abstand r der Radikalelektronen einmal aus dem D-Parameter des Triplettspektrums berechnet - r_D - und zum anderen aus Molekülmodellen

[+]Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß S. OESTREICH das octamethylenverknüpfte Bis-ZIEGLER-Radikal dargestellt und bei diesem Molekül keine Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen untereinander festgestellt hat[47].

abgelesen - r_{Modell} - , so ergibt sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung. Mit dieser Erfahrung konnten bei den Molekülen 4c und 7c aus den erhaltenen D-Parametern bzw. r_D-Werten bestimmte Vorzugskonformationen wahrscheinlich gemacht werden.

Im EPR-Spektrum von 4c sind zwei Triplett-Absorptionen einander überlagert (s. Abb.13); das Spektrum ließ sich dennoch gut auswerten, wie die Abb.14 zeigt.

Aus dem Spektrum konnten zwei D-Parameter ermittelt werden, die sich der cisoiden bzw. transoiden Anordnung der Fünfringe am Diphenyläthan-System zuordnen lassen.

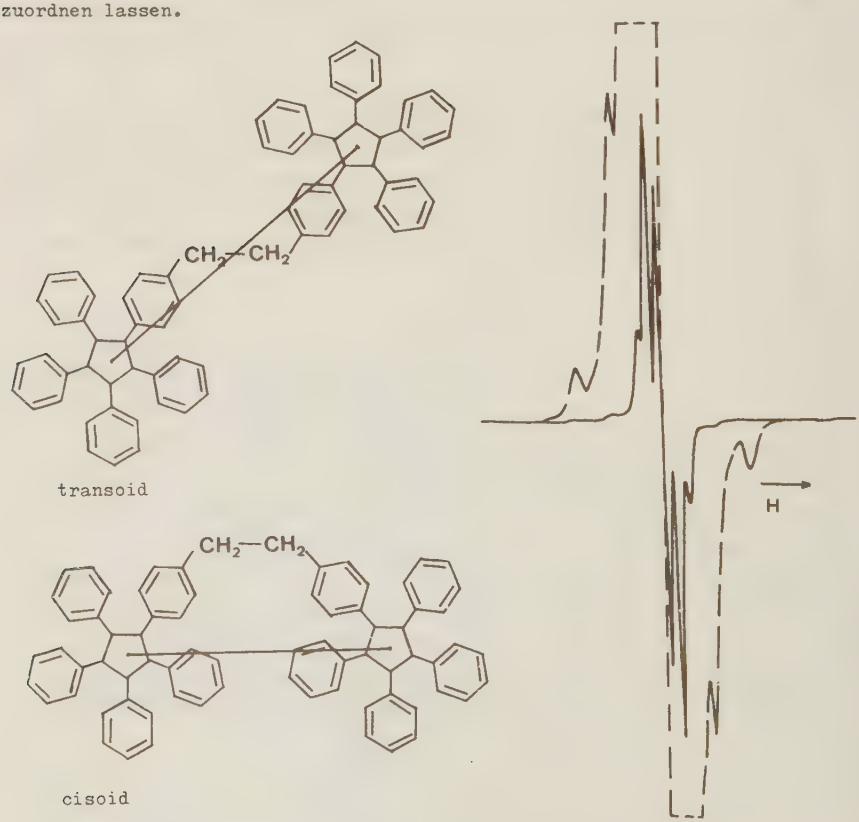


Abbildung 13 Überlagerung der Triplettspektren von 4c in cisoider und transoider Konformation (durchgezogenes Spektrum); 50fache Verstärkung läßt das Spektrum des cisoiden Anteils hervortreten (gestricheltes Spektrum)

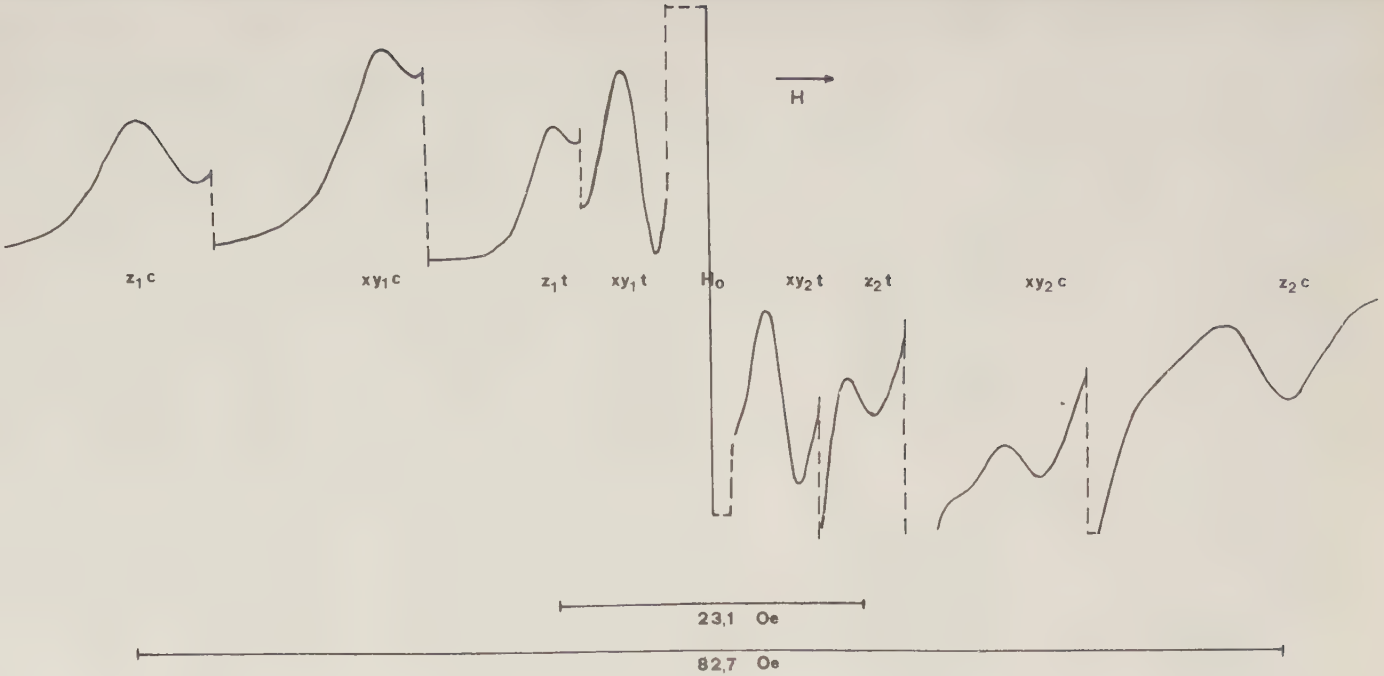
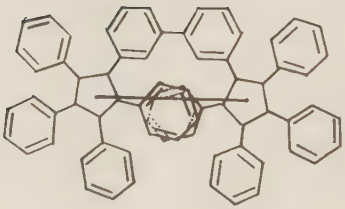
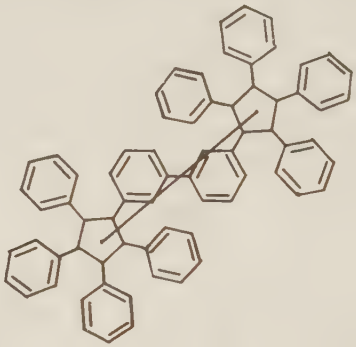


Abbildung 14 Triplettspektren von 4c in cisoider (≙ c) und transoider (≙ t) Anordnung nebeneinander; gestrichelte Linien: Änderung der Verstärkung; sich jeweils entsprechende Kurventeile mit gleicher Verstärkung aufgezeichnet; Zahlenangaben = 2D'

Auch das Biradikal 7c kann ein cisoides und ein transoides Konformeres ausbilden. An der Einfachbindung zwischen dem Fünfring und der Diphenylbrücke herrscht natürlich freie Drehbarkeit, so daß die cisoide Konformation nicht etwa deshalb aus der Betrachtung ausgelassen werden darf, weil sich im Formelbild zwei Phenylkerne verdecken.



7c cisoid



7c transoid

Es wurde das Triplett-Spektrum nur einer Spezies gefunden. Der daraus errechnete Wert für D ergab einen Abstand der Elektronen, wie er nur bei transoider Anordnung der Fünfringsysteme möglich ist. Trotz intensiver Suche wurde kein Hinweis auf einen - eventuell auch nur geringen - Anteil des cisoiden Konformeren gefunden.

Das m-phenylenverbrückte Biradikal 6c unterscheidet sich von 5c durch die Methylsubstituenten in den p-Positionen der äußeren Phenylkerne. Die Substitution übt keinen Einfluß auf den D-Parameter aus; D bzw. r_D stimmen innerhalb der Fehlergrenzen bei 6c und 5c überein.

In der graphischen Darstellung Abb. 15 ist r_{Modell} gegen r_D aufgetragen. Bei gleichgewichtiger Berücksichtigung aller Punkte - die Punkte 2c und 4c(cis)v wurden zunächst ausgelassen (s. unten) - ergibt sich die gestrichelt gezeichnete Ausgleichsgerade. Sie wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet und zeigt eindeutig den schon erwähnten linearen Zusammenhang zwischen den beiden Größen an. Werden die Punkte 4c(trans), 5c, 6c und 8c nicht berücksichtigt, so ergibt sich sogar angenähert die Gerade mit der Steigung 1; d.h. aus D berechneter und aus dem Modell gewonnener Wert stimmen überein. Das bedeutet, daß

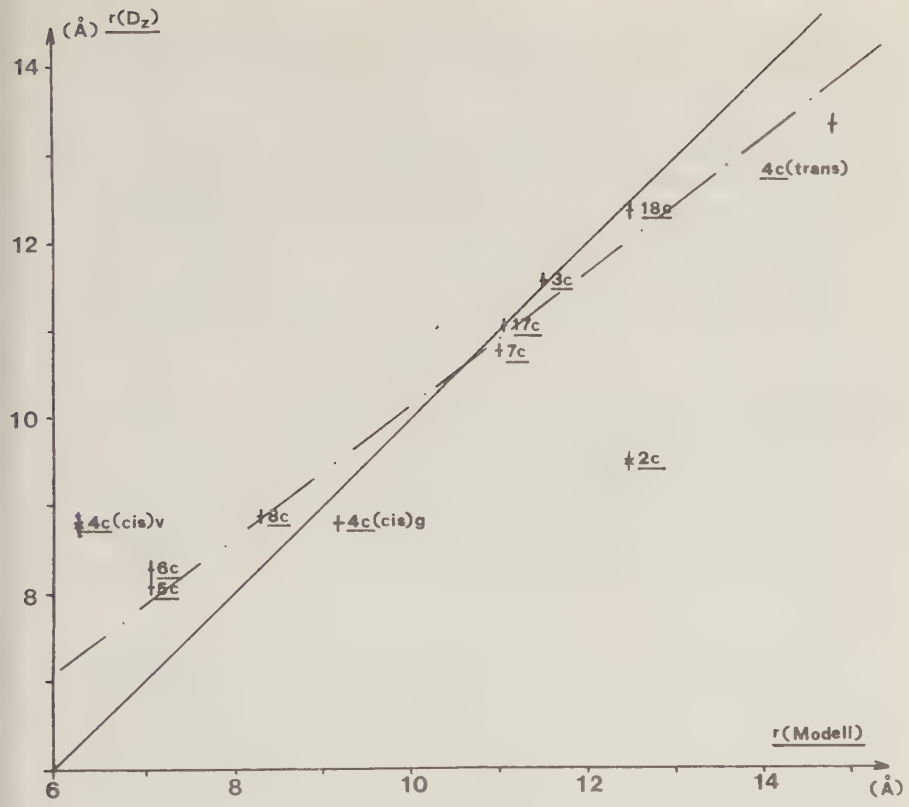
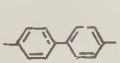
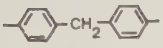


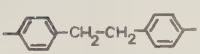
Abbildung 15 Abstand der Spindichtezentren aus D_z in Abhängigkeit vom Abstand aus Molekülmodellen, r_{Modell}, für die Bis-ZIEGLER-Radikale mit den unten aufgeführten Verknüpfungsgliedern der Fünfringe

——— theoretische Gerade (Steigung 1)

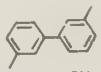
—— · —— berechnete Ausgleichsgerade aus den + gekennzeichneten Punkten

2c  für Ausgleichsgerade nicht berücksichtigt

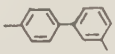
3c 

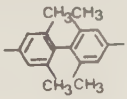
4c  (cis) und (trans)s. Text; (cis)v für Ausgleichsgerade nicht berücksichtigt

5c,6c

7c 

8c

17c 

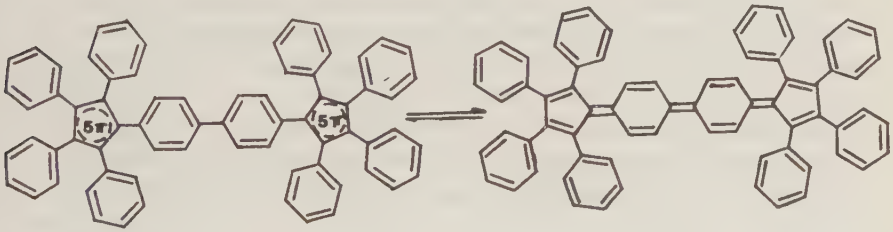
18c 

die einfache Vorstellung, die Spindichte sei in den Fünfringmittelpunkten lokalisiert, sich gut bewährt.

Wird diese Annahme auch weiterhin aufrechterhalten, so kann die Abweichung einzelner Punkte von der theoretischen Geraden (Steigung 1) nur durch eine Veränderung der sterischen Verhältnisse der jeweiligen Moleküle erklärt werden. So findet die starke Abweichung des Punktes 4c(trans) ihre Erklärung unter Umständen darin, daß beim äthanverbrückten Molekül die jeweiligen Konformationen nicht so starr und unverbogen angeordnet sind, wie es z.B. bei den p-phenylenverbrückten Molekülen vorausgesetzt werden kann. Das Molekülgerüst von 4c in der trans-Konformation - „anti" - könnte in der glasartigen Matrix so verbogen sein, daß die Elektronen bzw. Fünfringmittelpunkte näher zueinander stehen, als es im trans-Molekülmodell der Fall ist. Es kann aber auch eine Drehung um die C-C-Einfachbindung der Äthanbrücke erfolgt sein. Jede Verdrillung - „anti" entspricht dem größtmöglichen Abstand - führt dabei zu einer Annäherung der beiden Elektronen, wie sie durch den experimentellen Befund auch ausgewiesen ist. Es muß allerdings dabei berücksichtigt werden, daß „anti" die stabilste aller denkbaren Konformationen dieses Moleküls - bezogen nur auf die $-CH_2-CH_2-$Brücke - ist und eine Drehung um die C-C-Achse damit zu einer Erhöhung des Energieinhaltes führen sollte.

Diese Überlegungen lassen sich auch für die cisoide Konformation durchführen. Wird der Wert r_{Modell} aus einem Molekülmodell entnommen, bei dem die Fünfringmittelpunkte und die beiden C-Atome der Äthanbrücke in einer Ebene liegen - die verdeckte Konformation (in der Abb. 15 4c(cis)v) - so weicht dieser Wert ganz erheblich von r_D ab. Es könnte nun wieder eine Verbiegung des Moleküls diskutiert werden. In diesem Fall ist aber anzunehmen, daß eine Verdrehung um die C-C-Einfachbindung der Äthanbrücke erfolgt. Das Molekül befindet sich dann statt in der verdeckten in einer gestaffelten - hier in der „gauche"- Form, die aus sterischen Gründen energieärmer und damit stabiler ist als die verdeckte Konformation. In der Tat stimmen r_D und r_{Modell} (unter der Annahme der gauche-Konformation berechnet) gut überein. In der Abb. 15 ist dieser Punkt als 4c(cis)g eingezeichnet. Die Ausgleichsgerade wurde mit den Koordinaten von 4c(cis)g berechnet.

Der Punkt 2c ist aus den Betrachtungen bisher ausgespart worden, weil es hier zu einem ganz ungewöhnlich großen Unterschied zwischen dem experimentell ermittelten und dem Modellwert kommt[+]. Diese Beobachtung muß im Zusammenhang mit den temperaturabhängigen Veränderungen des Triplettspektrums von 2c gesehen werden. Die Zunahme der Signalintensität der Triplett-Linien bei Temperaturerhöhung läßt sich dadurch deuten, daß ein Gleichgewicht vorliegt zwischen einem diamagnetischen und einem biradikalischen Körper, wobei Temperaturerhöhung zu einer Vergrößerung des Biradikalanteils führt. Dieses Verhalten läßt sich durch die folgenden Formelbilder beschreiben.



Es handelt sich um ein thermisch beeinflußbares Gleichgewicht zwischen dem vollständig durchkonjugierten, chinoiden (Singulett-)Grundzustand und dem biradikalischen (Triplett-)Anregungszustand. Für den Triplett-Anregungszustand ist nach den Ergebnissen des Experiments die Lokalisation der Spindichte in den Fünfringzentren nicht mehr gegeben: Die Elektronen bzw. die Spindichte-Schwerpunkte sind näher zueinander gerückt.

Die Aufhebung der Konjugationsmöglichkeit durch eine erzwungene Verdrillung des Konjugationsbereiches sollte die Verhältnisse wieder auf den normalen Fall zurückführen. D. BRAASCH[45] gelang es in seiner Diplomarbeit, das 2,6,2',6'-tetramethylsubstituierte Derivat von 2c (das Biradikal 18c) darzustellen. Das EPR-Spektrum dieses Moleküls ergibt erwartungsgemäß einen Wert für r_D, der exakt mit dem Wert aus dem Modell übereinstimmt (s. Tabelle 1 bzw. Abb.15).

[+]In diesem Zusammenhang sei auf die Untersuchungen von W. BROSER, H. KURRECK, W. NIEMEIER und M. PLATO hingewiesen.[48] Sie haben die Reihe der Bis-(tri-biphenylyl-methyl)-Radikale ebenfalls auf einen linearen Zusammenhang zwischen r_D und r_{Modell} überprüft. Ein solcher Zusammenhang besteht nach ihren Messungen bei den zu 3c, 4c, 5c und 7c analogen Biradikalen. Der Wert r_D des zu 2c analogen Biradikals ist auch hier erheblich kleiner, als er aus Modellbetrachtungen sein sollte; die er-

Eine erzwungene Verdrillung des Systems, wodurch die chinoide Struktur verhindert wird, ergibt bei den p-phenylenverbrückten Substanzen 1c und 8c ebenfalls eine Änderung des EPR-spektroskopischen Verhaltens. Das Biradikal 8c kann wegen der Methylsubstituenten kein chinoides System ausbilden; sein EPR-Spektrum entspricht folgerichtig dem eines normalen Biradikals dieser Substanzklasse: Es wird ein Triplettspektrum beobachtet; der Elektronenabstand r_D stimmt recht gut mit r_{Modell} überein.

Die Verbindung 1c kann dagegen eine voll durchkonjugierte, chinoide Struktur ausbilden. In Analogie zu den Folgerungen aus dem Singulett/Triplett-Gleichgewicht bei der p,p'-diphenylenverknüpften Substanz 2c könnte dies bedeuten, daß die Spindichtezentren des paramagnetischen, biradikalischen Gleichgewichtspartners sich annähern, was zu einer erheblichen Verschiebung des Punktes von der Geraden weg zu kleineren Werten von r_D führen sollte. Das Biradikal[+] 1c zeigt in seinem EPR-Spektrum aber nur eine Linie bei $g \approx 2$, also das Signal eines Dublett-Radikals (monoradikalische Verunreinigung, s.S. 51), dagegen keinerlei Triplett-Absorption. Darüber hinaus konnte eine Absorption bei halbem Feld nicht nachgewiesen werden.

In diesem Zusammenhang muß auch die ungewöhnliche Stabilität dieser Verbindung gegenüber Sauerstoff erwähnt werden. Während die Lösungen aller anderen Biradikale und auch des PPCPD sich an der Luft sofort entfärben, kann die Lösung von 1c über mehrere Stunden mit der Luft in Kontakt sein, ehe sie sich völlig entfärbt hat.

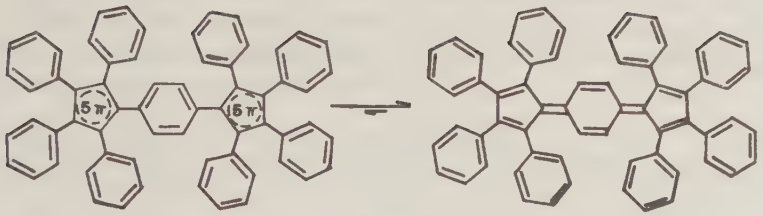
Aus diesen Beobachtungen wird auf ein Gleichgewicht zwischen Biradikal und chinoidem System geschlossen, das weit auf der Seite des EPR-inaktiven Systems liegt.

Die geringe Gleichgewichtskonzentration an Biradikal reicht aus, um

---

[+] zwungene Verdrillung des Moleküls durch vierfache Methylsubstitution in den Positionen 2,6,2',6' - analog zu dem Molekül 18c - läßt r_D größer werden, allerdings nicht die Ausgleichsgerade erreichen. Überraschenderweise weicht der 17c entsprechende Wert ebenfalls zu kleinerem r_D ab, was von den Autoren durch eine „hälftige Konjugation" erklärt wird. Aus ihren Meßwerten interpretiert und in Übereinstimmung mit Rechnungen liegt das zu 7c analoge 3,3'-biphenylenverknüpfte Biradikal ihrer Reihe ausschließlich in der cisoiden Konformation vor.

[+] Zur Bezeichnung „Biradikal" bei 1c und 2c vergl. später, S. 76, Fußnote.



durch die irreversible Reaktion mit Sauerstoff 1c vollständig in Peroxide zu überführen (Entfärbung). Sie ist aber zu klein, um ein ausreichend intensives Biradikalspektrum zu ergeben.

Der Vergleich mit dem TSCHITSCHIBABINschen KW, dessen Lösung über die mit 3% am Gleichgewicht beteiligten biradikalischen Spezies sehr schnell entfärbt wird, zeigt, daß bei 1c der Biradikalgehalt erheblich geringer ist.

Allerdings sollten Rückschlüsse auf den quantitativen Anteil der radikalischen Spezies hier nur unter äußerstem Vorbehalt gemacht werden, da dazu die relativen Sauerstoffstabilitäten des PPCPD und des Tritylradikals mit in die Betrachtung einbezogen werden müßten. Außerdem sollte dann natürlich auch eher 2c mit dem TSCHITSCHIBABINschen KW verglichen werden, da hier die Brücken vollständig übereinstimmen. Beide Substanzen werden nach dem Augenschein in gleicher Geschwindigkeit durch Reaktion mit Sauerstoff entfärbt.

H. STIEGER[11] ist es gelungen, den Triplett-Anteil beim TSCHITSCHIBABINschen KW nachzuweisen, indem er diesen Stoff in Substanz isolierte und dann mit der EPR untersuchte. Im festen Zustand konnte die Substanz auf über 300 K erwärmt werden. Dadurch wird das Singulett/Triplett-Gleichgewicht so weit zur Seite des Tripletts hin verschoben, daß eine für die EPR ausreichende Konzentration an Triplett erhalten wird.

In dieser Arbeit wurden die Biradikale 1c und 5c in Substanz isoliert. Die Apparatur zur Darstellung der festen Biradikale ist im experimentellen Teil beschrieben.

Beim p-phenylenverknüpften 1c ließ sich im Temperaturbereich bis zum

Schmelzpunkt der Substanz (>300 K) mit der EPR ein Triplett-Anteil nicht nachweisen. Das m-phenylenverbrückte 5c in Substanz ergab nur ein schlechter aufgelöstes Triplettspektrum als in der Glasmatrix. Die interessante Aufgabe, die Substanz 2c in fester Form herzustellen, ist im Rahmen dieser Arbeit aus dieser Erfahrung nicht mehr in Angriff genommen worden; außerdem reichte der Triplett-Anteil von 2c auch in toluolischer Lösung bei 170 K aus, um ein ausreichend gut aufgelöstes Spektrum zu erhalten und daraus die für diese Arbeit interessierenden Daten entnehmen zu können.

Die Ursache für die schlechtere Auflösung des Spektrums der reinen Substanz 5c ist wohl in der Linienverbreiterung zu sehen, die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der im Pulver unmittelbar benachbarten radikalischen Zentren verursacht wird[+].

Es soll an dieser Stelle auf eine weitere Untersuchung an Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-Verbindungen hingewiesen werden. Beim TSCHITSCHIBABINschen KW hatte der Ersatz der Protonen durch Deuterium wegen der Verringerung der Linienbreite zu einer erheblichen Verbesserung der Auflösung der Spektren geführt. Außerdem war eine - wenn auch geringe - Veränderung der Größe des Nullfeldaufspaltungsparameters D aufgetreten.

K. HINRICHS, H. KURRECK und W. NIEMEIER[49] hatten daraufhin neben anderen Biradikalen auch das m-phenylenverknüpfte Bis-ZIEGLER-Radikal 5c hergestellt, bei dem mit Ausnahme des verbrückenden Phenylkerns alle Protonen gegen Deuterium ausgetauscht sind. Es trat keine Veränderung des Triplettspektrums auf: Weder hatte sich der Wert für D im Rahmen der Meßgenauigkeit verändert, noch konnte eine verbesserte Auflösung des Spektrums beobachtet werden. Eine verbesserte Auflösung hätte zu einer Aufspaltung der xy-Signale in getrennte x- und y-Komponenten führen können. Die x- und y-Komponenten sollten nur dann zusammenfallen, wenn der Nullfeldaufspaltungsparameter E = 0 ist. Dies ist aber nur bei zylindersymmetrischen Molekülen zu erwarten. Die Moleküle dieser Arbeit

---

[+]Ebenso kann die Linienverbreiterung der Spektren beim Durchkristallisieren der bis dahin glasartigen Matrix der tolüolischen Biradikal-Lösungen verstanden werden (s. Abb.11 u. S 47). In der glasartigen Matrix sind die radikalischen Spezies statistisch über das gesamte Volumen verteilt; beim Kristallisieren bilden sich zwischen den Kristallen des reinen Lösungsmittels Bereiche mit sehr hoher Biradikalkonzentration aus, wodurch wiederum (Dipol-Dipol-WW) eine Linienverbreiterung verursacht wird.

weisen diese Geometrie nicht auf. E kann aber auch nahe Null sein, so daß schließlich wegen der Linienbreite des xy-Signals eine so geringe Aufspaltung nicht beobachtet werden könnte.
E kann allerdings auch dann gleich Null sein, wenn die Spindichte gänzlich an einem Punkt lokalisiert ist.

Bislang erfolgte die Deutung der Triplettspektren - von den Molekülen mit durchkonjugierten π-Systemen abgesehen - unter der einfachen Annahme von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen zwei ungepaarten Elektronen, die im Zentrum der Fünfringe lokalisiert gedacht wurden. Konformationsänderungen der Moleküle brauchten nur insofern berücksichtigt zu werden, als dadurch der Abstand der Fünfringzentren verändert wurde. Umgekehrt konnten Unterschiede zwischen r_D und r_{Modell} aber auch nur dadurch ausgeglichen werden, daß die Abstände der Fünfringzentren im Molekülmodell verändert wurden. Bei den Molekülen 5c (bzw. 6c) und 8c, deren r_{Modell}-Werte sich über die Fehlergrenze hinaus von r_D unterscheiden, muß die Anpassung des Modells an die experimentellen Befunde durch eine Vergrößerung der Fünfringringmittelpunktsabstände erfolgen. Beim p-phenylenverbrückten 8c würde dies bedeuten, daß die Bindungen entlang der Verbindungsachse zwischen den Fünfringen um 0,6 Å, die Differenz zwischen r_D und r_{Modell}, gedehnt werden müßten. Bei 5c könnte eine Winkeldeformation des Bindungswinkels an der Einfachbindung zwischen den Fünfringen und dem zentralen Sechsring zur Vergrößerung des Abstandes führen; diese Deformation, so zeigt eine Abschätzung, würde aber jeweils 30° betragen, ein nicht realistischer Wert.

Wenn man sich von der Vorstellung löst, die Spindichteschwerpunkte seien in den Fünfringzentren lokalisiert, so können auch Veränderungen der Spindichteverteilung innerhalb des Moleküls - durch eine Verdrillung der Ebenen der Fünf- und Sechsringe gegeneinander bewirkt - herangezogen werden, um ein theoretisches D mit dem experimentellen Wert vergleichen zu können. Dies geschieht bei D-Tensor-Berechnungen.

5.1.3. D-Tensor- und HMO-Rechnungen

Die D-Tensor- und HMO-Rechnungen wurden von Prof. Dr. W. BROSER, Freie Universität Berlin, - ihm sei dafür sowie für die ausgiebigen Diskussionen herzlich gedankt - durchgeführt.

Bei HMO-Rechnungen werden σ- und π-System des Moleküls völlig voneinander getrennt. Die Energie eines Molekülorbitals setzt sich nach

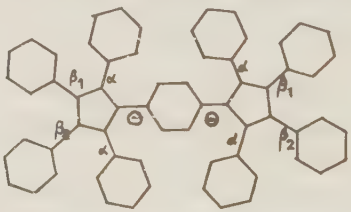
$$\varepsilon_J = \alpha + x_J \cdot \beta \qquad (9)$$

aus dem Coulomb-Integral α (Energie eines Elektrons in einem Atomorbital des Moleküls) und der Wechselwirkungsenergie $x_J\,\beta$ (x_J ist der Energieeigenwertkoeffizient, β das Resonanzintegral) bei Delokalisation des Elektrons zusammen. Für ein ebenes Molekül aus gleichen Atomen ist β zwischen allen Zentren gleich groß.

Verdrillungen von Molekülteilen gegeneinander werden durch $\cos\Theta \cdot \beta$ (Θ ist der Verdrillungswinkel) berücksichtigt. Diese Veränderung des Wertes von β kann in (9), für das ganze Molekül betrachtet, als Änderung von x_J angegeben werden. Bei konstanten α und β ist es möglich, die Änderung der Energien ε_J der Orbitale bei Variation von Winkeln durch die Änderung des Energieeigenwertkoeffizienten x_J auszudrücken.

Ein Vergleich der Energieeigenwertkoeffizienten x_J der höchsten besetzen Molekülorbitale bei den Bis-ZIEGLER-Radikalen zeigt, daß 4 bindende, annähernd miteinander entartete Orbitale mit 6 Elektronen zu besetzen sind; dies entspricht der Übertragung des Termschemas der monomeren Verbindung auf das „verdoppelte" Molekül.

Das Formelbild zeigt die Benennung der Torsionswinkel bei den Molekülen 3c und 5c; bei 5c liegt am mittleren Phenylkern m-Substitution vor.



Variation von Θ (bei konstanten α- und β-Werten) verändert die gegenseitige Lage der Energieeigenwertkoeffizienten der 4 Molekülorbitale; immer sind aber zwei der vier MO's nahezu exakt entartet. Diese werden für die Rechnungen als jeweils einfach besetzt angenommen. Die Tab.2 und die graphische Darstellung zeigen die Veränderung der Energieeigenwertkoeffizienten der höchsten besetzten MO's 30, 31, 32 und 33 des Moleküls 8c bei Variation von Θ. Die exakt entarteten Molekülorbitale sind nicht bei allen Winkelbereichen die höchsten besetzten Orbitale.

θ(°)	x_{30}	x_{31}	x_{32}	x_{33}
10	.5520	.4476	.4476	.2757
20	.5478	.4476	.4476	.2899
30	.5411	.4476	.4476	.3131
40	.5326	.4476	.4476	.3445
45	.5279	.4476	.4476	.3626
50	.5230	.4477	.4476	.3820
55	.5182	.4477	.4476	.4021
60	.5135	.4477	.4476	.4223
65	.5092	.4481	.4476	.4415
70	.5054	.4604	.4476	.4474
75	.5023	.4758	.4475	.4475
80	.5000	.4878	.4475	.4475
85	.4985	.4954	.4475	.4475
90	.4980	.4980	.4475	.4475
95	.4985	.4954	.4475	.4475
105	.5023	.4758	.4475	.4475
115	.5092	.4481	.4476	.4415
125	.5182	.4477	.4476	.4021

Tabelle 2: Energieeigenwertkoeffizienten der höchsten besetzten Orbitale des Moleküls 8c in Abhängigkeit von θ; $\alpha = 50^{\circ}$, $\beta_1 = 49^{\circ}$, $\beta_2 = 51^{\circ}$

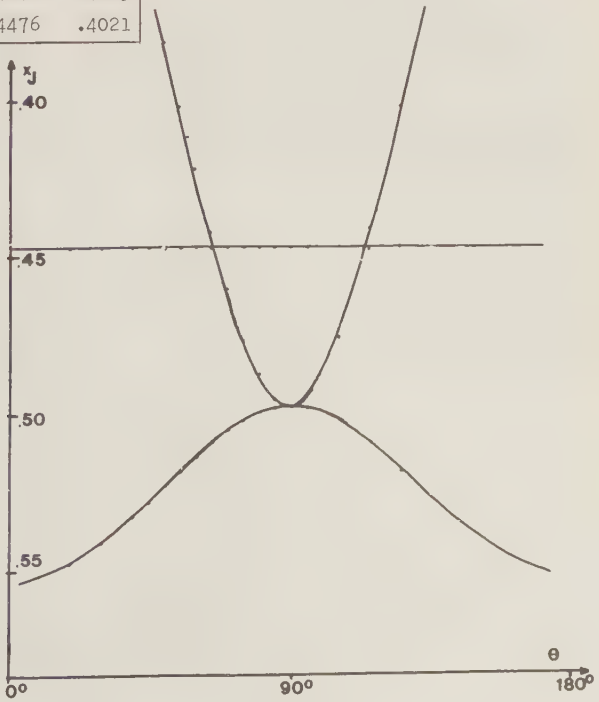


Abbildung 16
Änderung der Energieeigenwertkoeffizienten der höchsten besetzten Orbitale von 8c bei Variation von θ; übrige Winkel wie in Tab. 2 angegeben.

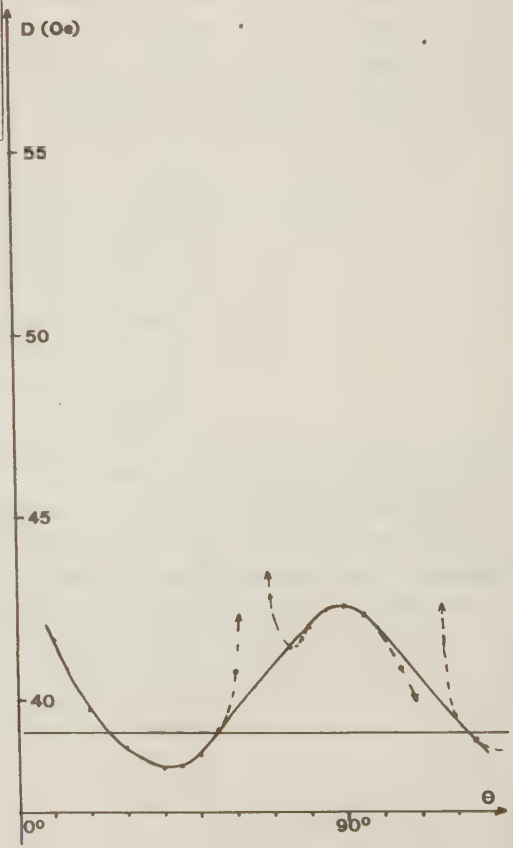
θ(°)	D (Oe)	E (Oe)	Orbitale
10	41,70	2,66	31/32
20	39,79	1,95	31/32
30	38,72	1,19	31/32
40	38,20	0,38	31/32
45	38,25	0,05	31/32
50	38,56	0,53	31/32
55	39,22	1,11	31/32
60	40,78	2,19	31/32
65	58,43	14,58	31/32
70	42,80	3,91	32/33
75	41,42	2,53	32/33
80	41,95	2,65	32/33
85	42,42	2,84	32/33
90	42,57	2,90	32/33
95	42,27	2,79	32/33
105	40,88	2,40	32/33
115	57,94	14,47	31/32
125	38,92	1,00	31/32

Tabelle 3: D- und E-Werte in Abhängigkeit von θ; α, β_1 und β_2 wie in Tab. 2 angegeben; in der vierten Spalte die jeweils kombinierten Orbitale

Abbildung 17

D als Funktion von θ; D aus dem Experiment = 39,2 (Oe)

Für die Tensor-Berechnungen wurden die C-C-Abstände mit 1,395 Å angesetzt und die Werte für D und E bei Variation von θ berechnet. Es standen zwei mögliche Verdrillungen der äußeren Phenylringe gegen die Fünfringebenen zur Auswahl. D-Tensor-Rechnungen von W.BROSER an Bistetracyclonen hatten gute Ergebnisse gebracht, wenn die Verdrillungen mit Winkeln um 25° angenommen wurden.[47] Andererseits waren von K. MÖBIUS, A.H. MAKI und H. VAN WILLIGEN[8] am ZIEGLER-Radikal die Verdrillungen zu 40 bis 60° bestimmt worden. Die Rechnungen an den Biradikalen



dieser Arbeit wurden jeweils mit beiden Verdrillungen der äußeren Phenylkerne gegen den Fünfring (ca. 25° bzw. 50°) durchgeführt.

Werden für $\alpha = 50°$, $\beta_1 = 49°$ und $\beta_2 = 51°$ angenommen, so ergibt Variation von Θ die in Tab. 3 aufgeführten D- bzw. E-Werte.
In der Abb. 17 ist D gegen Θ aufgetragen. An Stellen mit sehr stark abweichenden D-Werten ist die Kurve durchgezogen. Diese Bereiche entsprechen den Stellen, bei denen in Abb. 16 drei Orbitale sich stark nähern.

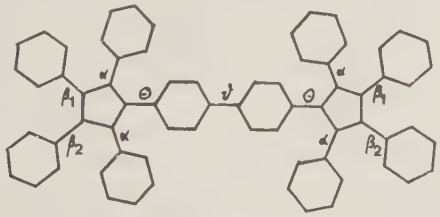
Der experimentelle Wert ist als Parallele zur Abszisse eingezeichnet. Diese Parallele schneidet die Kurve in drei Punkten; als wahrscheinlichster Wert hat sich der Winkel 54° erwiesen; dieser Winkel liegt im Bereich der üblichen Verdrillungswinkel des PPCPD-Systems; E hat einen sehr kleinen Wert (bei den Triplettspektren dieser Verbindungsklasse konnte niemals ein E gefunden werden).

Werden für $\alpha = 25°$, $\beta_1 = 24°$ und $\beta_2 = 26°$ gesetzt, so ergibt sich als wahrscheinlichster Wert für Θ 72°; allerdings beträgt E dabei schon 2,5 Oe.

Für das m-phenylenverknüpfte Biradikal 5c ergeben entsprechende Untersuchungen die folgenden Winkel: $\alpha = 25°$, $\beta_1 = 24°$, $\beta_2 = 26°$ und $\Theta = 45°$.

Mit $\alpha = 50°$, $\beta_1 = 49°$ und $\beta_2 = 51°$ wird der experimentelle Wert bei Variation von Θ nicht erreicht; größte Übereinstimmung wird mit 57,0 Oe bei $\Theta = 60°$ erhalten.

Beim p,p'-diphenylenverbrückten Biradikal 2c muß eine weitere Variable eingeführt werden, der Winkel ϑ.



Für dieses Molekülgerüst liegen zwei experimentelle Werte vor: Das 2,6,2',6' -tetramethylsubstituierte Biradikal 18c hat einen D-Parameter von 14,8 Oe, das unsubstituierte Molekül dagegen hat den größeren D-Parameter 32,95 Oe.

Hier wie beim zweifach methylsubstituierten 8c kann der elektronische Einfluß der Methylsubstituenten unberücksichtigt bleiben, wie es sich aus früheren Untersuchungen ergeben hatte.[48]

Für die p,p'-diphenylenverbrückten Biradikale läßt sich durch Variation von ϑ eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden mit dem folgenden Satz von Winkeln finden: $\Theta = 20^\circ$, $\alpha = 50^\circ$, $\beta_1 = 49^\circ$ und $\beta_2 = 51^\circ$.

Für $\vartheta = 43{,}7^\circ$ wird der experimentelle D-Parameter des unsubstituierten 2c erreicht; dagegen erhält man den experimentellen D-Wert des tetramethylsubstituierten 18c, wenn $\vartheta = 72{,}5^\circ$ ist.

Diese beiden Werte lassen sich gut mit den strukturellen Verhältnissen der Molekülgerüste von 2c und 18c erklären. Die vier Methylgruppen von 18c in den o-Positionen zur Verknüpfungsstelle der Brückenphenyle bedingen eine starke Verdrillung der Phenylkerne gegeneinander, wie es mit $72{,}5^\circ$ auch erfüllt ist. Dagegen läßt das unsubstituierte Molekülgerüst von 2c an den Brückenphenylen eine weitgehende Einebnung zu; die $43{,}7^\circ$ für ϑ zeigen diese Tendenz an.

Mit dem Winkelsatz $\alpha = 25^\circ$, $\beta_1 = 24^\circ$, $\beta_2 = 26^\circ$ und $\Theta = 50^\circ$ wurde bei $\vartheta = 60^\circ$ der D-Parameter von 18c erhalten; allerdings konnte bei Besetzung der beiden exakt entarteten Orbitale mit den beiden einsamen Elektronen der experimentelle Wert von 2c durch Variation von ϑ nicht erreicht werden.

Bei den bisher berechneten Biradikalen dieser Arbeit unterscheiden sich die vier höchsten besetzten Orbitale wesentlich dadurch, ob sie Spindichte in den Brückenphenylkernen aufweisen oder nicht. Die exakt entarteten MO's besitzen in den Brückenphenylen praktisch keine Spindichte, die beiden übrigen dagegen weisen eine beachtliche Spindichte in diesen Molekülteilen auf. Die Spindichte in den Fünfringen ist bei allen Molekülorbitalen mit ca. 25% gleich groß. „Vernünftige" berechnete D-Parameter ergeben sich im allgemeinen nur, wenn die beiden exakt entarteten MO's mit den beiden einsamen Elektronen besetzt werden.

Der geringfügige Unterschied zwischen β_1 und β_2 wurde in die Rechnungen eingeführt, um Schwierigkeiten durch zusätzliche Entartungen zu vermeiden.

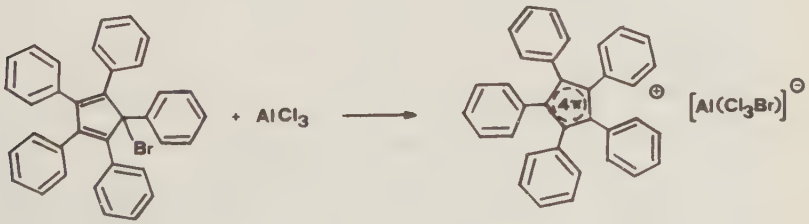
Die Rechnungen zeigen, daß auch ohne Deformation des Moleküls, einzig durch

Verdrillung von Molekülbestandteilen an Einfachbindungen, die experimentellen D-Werte erhalten werden können.

Die HMO- und D-Tensor-Rechnungen wurden auf der Rechenanlage CDC Typ 6000 der Zentraleinrichtung Datenverarbeitung der FU Berlin durchgeführt. Für die HMO-Rechnungen wurde ein modifiziertes HMO-Rechenprogramm nach HEILBRONNER/BOCK,[50] für die D-Tensor-Rechnungen ein von W. BROSER und M. PLATO[48] entwickeltes Fortran-Programm verwendet.

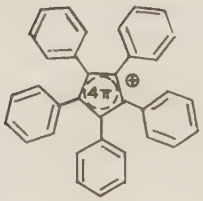
5.1.3. EPR-Untersuchungen der Kationen

Die Pentaphenyl-cyclopentadienylium-Kationen entstehen aus den jeweiligen Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Bromiden durch Reaktion mit einer LEWIS-Säure. Das Formelschema zeigt die Umsetzung eines Mono-Bromids mit $AlCl_3$.

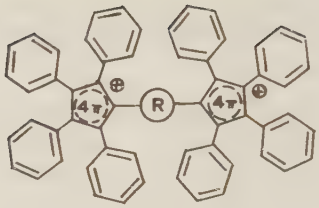


Entsprechend erfolgt die Umsetzung der Bis-Bromide zu Bis-Kationen. Die Feldwerte, D-Parameter sowie die gemessenen und die nach Gleichung (8) berechneten Halbfeldabsorptions-Signale $H_{\Delta m=2(b)}$ der Bis-Kationen (?) 4d, 3d und 8d sind in Tab. 4 aufgeführt. Außerdem sind zu Vergleichszwecken einige ähnlich gebaute Mono-Pentaphenyl-cyclopentadienylium-Kationen mit entsprechenden Meßgrößen in die Tabelle aufgenommen worden.

Über die in der Tab.4 aufgeführten Meßwerte hinaus konnte auch bei den Reaktionsprodukten aus 2b,5b,6b und 7b, interessanterweise aber auch bei 1b durch das Auftreten eines Halbfeldes die Bildung von Kationen nachgewiesen werden. DasHochfeld-Triplettspektrum dieser Substanzen wies keinerlei Besonderheiten gegenüber denen der anderen Bis-Kationen auf bzw. war schlechter aufgelöst, so daß auf eine Auswertung verzichtet werden mußte.



Mono-Kation



Bis-Kation

Substanz	H_o (Oe)	H_{xy1} (Oe)	H_{xy2} (Oe)	$D_{xy} \cdot 10^3$ (cm^{-1})	$H_{\Delta m=2(g)}$ (Oe)	$H_{\Delta m=2(b)}$ (Oe)
Mono-Kation unsubstituiert	3239,5	2602,7	3762,7	105,0	1475,4	1473,0
Mono-Kation 4-fach p-methyl-substituiert	3273,2	2722,7	3737,2	93,8	1529,5	1530,6
Mono-Kation 5-fach p-methyl-substituiert	3273,0	2689,4	3698,3	93,3		
Bis-Kation 4d	3260,8	2674,3	3751,7	99,4	1510,4	1510,35
R=4,4'-Diphenyl-äthan	3257,7	2668,5	3753,7	100,1	1504,9	1507,1
Bis-Kation 3d	3258,8	2657,6	3761,9	101.8	1518,3	1503,2
R=4,4'-Diphenyl-methan	3258,1	2673,7	3750,9	99,3	1507,2	1509,1
Bis-Kation 8d R=1,4-(2,5-Di-methyl)-benzol	3257,8	2674,9	3748,1	99,0	1504,2	1509,8

+Diese Meßwerte sind der Habilitationsschrift H. KURRECK[37] entnommen.

Tabelle 4 Meßergebnisse der Untersuchungen an den Kationen

Die D-Parameter der aus den Bis-Bromiden dargestellten Kationen stimmen recht gut überein mit denen der ähnlich gebauten Mono-Kationen. Diese Übereinstimmung läßt vermuten, daß die Kationen aus den Bis-Bromiden sich in der gleichen Weise bilden und ebenso verhalten wie die Kationen aus den monomeren Bromiden. Dabei muß die Frage unentschieden bleiben, ob von den Bis-Bromiden nur jeweils eine Hälfte zum Kation reagiert hat oder ob beide Hälften umgesetzt wurden, sich aber gegenseitig entweder gar nicht oder so geringfügig beeinflussen, daß der Habitus des Spektrums des Mono-Kations nicht gestört wird. Aus diesem Grunde ist hinter den Begriff Bis-Kation gelegentlich ein Fragezeichen gesetzt worden.

Linien, die eventuell zusätzlich von Spinzuständen höherer Multiplizität herrühren könnten, wurden nicht beobachtet. Bei den Bis-Kationen 3d und 4d könnte die räumliche Entfernung der kationischen Zentren zur Erklärung dieses Sachverhalts herangezogen werden. Das aus diesem Grunde ebenfalls genau vermessene 8d zeigt aber - trotz größerer Nähe der Kation-Zentren - kein auch noch so geringfügig anderers Verhalten. Allerdings verursacht das Reaktionsmedium derart starke Grundsignale im Spektrum, daß schwache Signale darin durchaus verborgen geblieben sein können.

Die Abb. 18 a und b zeigen die EPR-Spektren des unsubstituierten Mono-Kations sowie des diphenyläthanverbrückten Bis-Kations 4d.

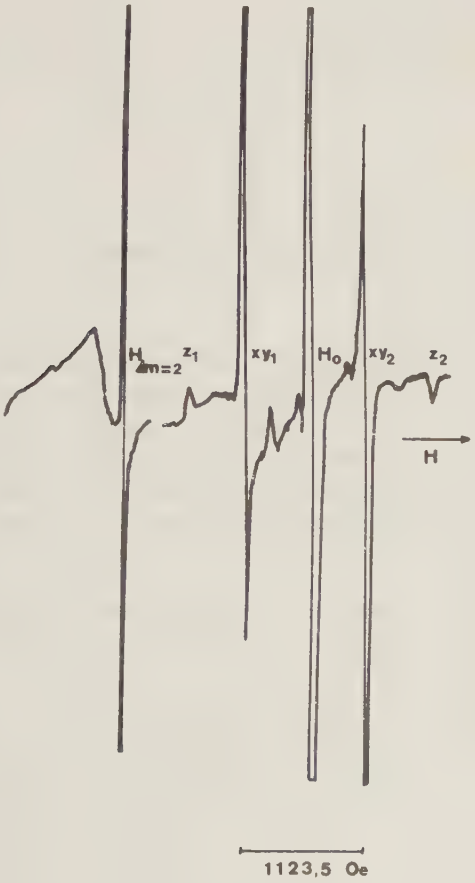


Abbildung 18a

EPR-Spektrum des Pentaphenyl-cyclopentadienylium-Kations, in CH_2Cl_2 mit $AlCl_3$ erzeugt; 170 K; der Zahlenwert entspricht D'.

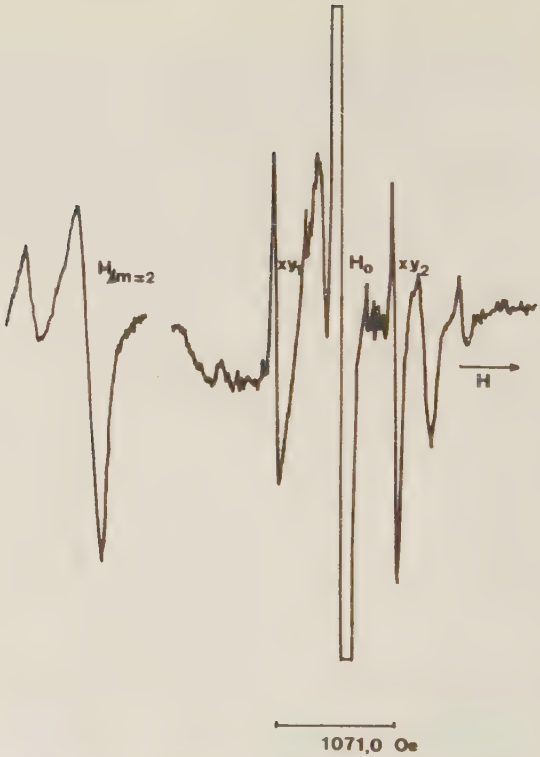


Abbildung 18b

EPR-Spektrum des aus dem Bis-Bromid 4b erzeugten Kations; in CH_2Cl_2 mit $AlCl_3$, 170 K, der Zahlenwert entspricht D'.

Die Signalintensitäten der Triplettlinien bei Veränderung der Temperatur wurden bei den Substanzen 3d und 4d im Bereich von 130 K bis 200 K registriert. Dabei wurden jeweils die Amplituden des Halbfeldsignals und des Signals eines Rubinstandards, der in den Resonatorraum ragte, miteinander verglichen. Die Werte für 4d sind nebenstehend aufgeführt; als Maß der Intensitäten wurde die Signalamplitude in cm gewählt.

T (K)	Signalamplitude (cm)		Quotient
	Kation	Rubin	
140	7,78	8,65	0,90
150	8,15	8,45	0,96
160	9,22	8,25	1,12
170	10,12	8,25	1,23
180	10,9	8,15	1,34
190	11,4	7,95	1,43
195	11,7	7,50	1,56
200	11,3	6,00	1,88

Es zeigt sich aus dem Gang der Meßwerte, daß - ganz entsprechend zu den Mono-Kationen - ein thermisch verschiebbares Gleichgewicht zwi-

schen Singulett-Grundzustand und Triplett-Anregungszustand vorliegt. Eine quantitative Bestimmung der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand - entsprechend dem Verfahren, das W. BROSER, H. KURRECK und P. SIEGLE[19] angeben - ergab eine Anregungsenergie von ca. 800 cal. Bei den Mono-Kationen liegt der Wert in der gleichen Größenordnung.

Die Messungen zeigen, daß auch aus den Bis-Bromiden dieser Arbeit Kationen gebildet werden können. Aus den Ergebnissen kann nicht entschieden werden, ob es sich dabei um Mono- oder Bis-Kationen handelt.

5.2. Elektronenspektren

5.2.1. Meßergebnisse

In der Tab. 5 sind die Wellenlängen der längstwelligen Absorptionsmaxima der Biradikale aufgeführt. Die Werte gelten für Zimmertemperatur (25°C). Die Meßwerte der Biradikale 17c und 18c wurden aus der Diplomarbeit D. BRAASCH[45] übernommen.

Die Biradikale wurden in Toluol sowohl mit Molekularsilber als auch mit Kalium als Reduktionsmittel dargestellt. Mit der EPR waren die so gebildeten Moleküle als Biradikale identifiziert worden. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß auch die beobachteten Elektronenspektren von Biradikalen herrühren.

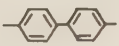
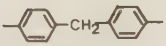
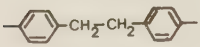
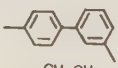
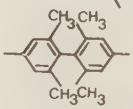
Fast alle Biradikale absorbieren im Bereich des monomeren ZIEGLER-Radikals; nur die Biradikale 2c und 8c zeigen größere Abweichungen von diesem Wert.

Die Lösungen aller Biradikale werden bei Kontakt mit Sauerstoff sofort farblos. Einzig die Substanz 1c bildet dabei eine Ausnahme; so wird eine ca. 10^{-3} m Lösung dieser Verbindung in einer offenen Schale erst nach etwa 8 Stunden entfärbt.

Die Herstellung der Proben wird im präparativen Teil beschrieben.

5.2.2. Diskussion

Aus den Meßwerten der Tab. 5 wird als erstes deutlich, daß die Wahl des Reduktionsmittels - Molekularsilber oder Kalium - keinen Einfluß auf die Elektronenspektren der Biradikale hat. Diese Feststellung war zu-

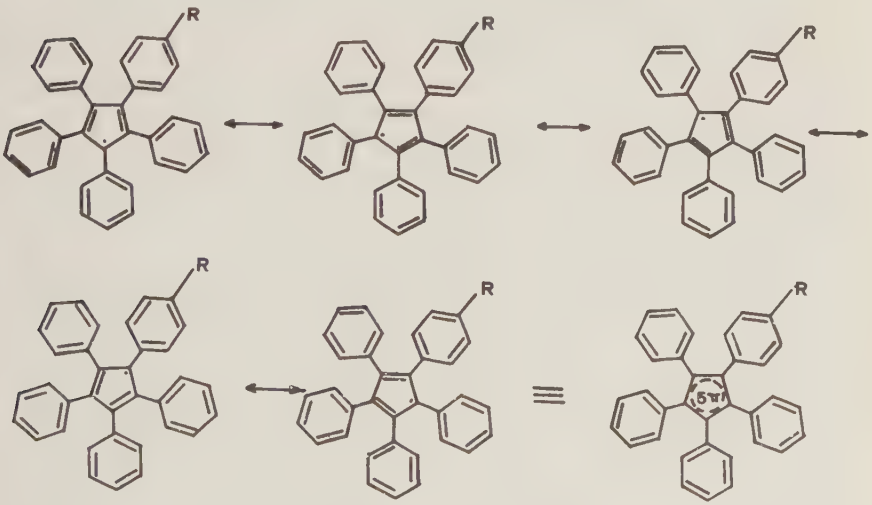
Brücke	Biradikal	Biradikal in Toluol/N_2/Ag	Biradikal in Toluol/N_2/K
	1c	584 nm	584 nm
	13c	583 nm	584 nm
	2c	670 nm	670 nm
	14c	670 nm	670 nm
	3c	590 nm	590 nm
	15c	590 nm	590 nm
	4c	590 nm	590 nm
	16c	590 nm	590 nm
	5c	577 nm	577 nm
	6c	578 nm	578 nm
	7c	588 nm	588 nm
	8c	567 nm	567 nm
	17c+	582 nm	—
	18c+	593 nm	—
—	PPCPD	583 nm	583 nm

+ Werte aus Diplomarbeit D. BRAASCH[45]; sie wurden mit ±5 nm Fehlerbreite angegeben.

Tabelle 5 Wellenlängen der längstwelligen Absorptionsmaxima der Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-Verbindungen sowie des ZIEGLER-Radikals (PPCPD); Meßgenauigkeit ± 2 nm

nächst nicht selbstverständlich. Beim Arbeiten mit Kalium mußten die Proben immer über den Schmelzpunkt des Kaliums hinaus erwärmt werden. Die (temperaturabhängigen, vgl. später) Veränderungen des Elektronenspektrums des Biradikals 2c waren dabei zunächst auf den Einfluß des Kaliums zurückgeführt worden. Um einen möglichen Effekt des Reduktionsmittels zu erkennen, wurden alle Biradikale mit beiden Reduktionsmitteln dargestellt.

Aus Br-stellungsisomeren Bis-Bromiden erhaltene Biradikale weisen identische Spektren auf. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen: Die Elektronenspektren von substituierten ZIEGLER-Radikalen hatten gezeigt, daß das Radikal-Elektron vollständig im Sinne der folgenden Grenzformeln über das Fünfringsystem delokalisiert ist:



Ebenso sind die 5π-Elektronen in jedem der beiden Fünfringe des verdoppelten ZIEGLER-Systems delokalisiert. Überdies wird die Identität dieser Biradikale auch durch die EPR-Untersuchungen bewiesen. Aus diesem Grunde werden die aus Br-stellungsisomeren Bis-Bromiden dargestellten Biradikale nur mit einer Substanznummer im Textteil aufgeführt.

Der Vergleich der Elektronenspektren der m-phenylenverknüpften Biradikale 5c und 6c zeigt, daß eine Beeinflussung des Spektrums durch die p-Methyl-

substitution bei 6c nicht erfolgt; die Meßwerte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Dieser Befund ist insofern interessant, als J. REUSCH[51] beim Vergleich der längstwelligen Absorptionsbanden des ZIEGLER-Radikals und seines vierfach p-methylsubstituierten Derivates eine Verschiebung von 24 nm zu größeren Wellenlängen festgestellt hat. Hier liegt ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Mono- sowie Biradikalen des gleichen Substitutionstyps vor, ein Argument dafür, daß die beobachteten Elektronenspektren von Biradikalen herrühren.

Die Meßwerte der Biradikale, bei denen die Verbrückung über eine Methylen- (3c) bzw. Äthylenbrücke (4c) erfolgt, stimmen exakt überein. Hier tritt also keine Wechselwirkung, die die Elektronenspektren beeinflußt, auf. Dies steht ganz im Gegensatz zu der signifikant unterschiedlichen dipolaren Wechselwirkung bei der EPR.

Während die Biradikale 5c, 6c, 7c und 17c - hier kann wegen der Unmöglichkeit einer m-chinoiden Struktur keine Konjugation erfolgen - sowie 3c und 4c etwa im Bereich des ZIEGLER-Radikals absorbieren, läßt sich bei den Biradikalen 2c, 18c, 1c und 8c eine schrittweise Veränderung der Wellenlängen erkennen. So liegt bei der p,p'-diphenylenverbrückten Verbindung 2c ein ungewöhnlich langwelliges Absorptionsmaximum (670 nm) vor. Hier erscheint die Annahme berechtigt, daß sich ein chinoides System ausgebildet hat+, dessen Länge in Analogie zu den Cyanin-Farbstoffen zu einer Verminderung des Termabstandes zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten π-Orbital führt und damit eine derart langwellige Absorption ermöglicht. Die chinoide Struktur bedingt eine durchgehend ebene Anordnung der Fünfringe und des Diphenylsystems zueinander.

Eine Aufhebung der ebenen Anordnung läßt die chinoide Struktur nicht mehr zu, damit sollte eine kürzerwellige Absorption erfolgen, die im Bereich des monomeren ZIEGLER-Radikals liegen könnte.

Diese Erwartung konnte D. BRAASCH in seiner Diplomarbeit an der Substanz 18c bestätigen. Das 2,6,2',6'-tetramethylsubstituierte p,p'-diphenylenverbrückte Biradikal 18c kann aus sterischen Gründen nicht mehr im obigen

---

+ Für die chinoide Substanz ist die Bezeichnung „Biradikal" nicht mehr zutreffend. Diese Bezeichnung wird - wie auch bei der Substanz 1c - nur gebraucht, um den Zusammenhang dieser Stoffe mit den anderen Substanzen der Reihe deutlich zu machen (vgl. aber Temperaturverhalten von 2c).

Sinne eben angeordnet sein; vielmehr müssen die beiden Phenylringe des Diphenylsystems um≈90° gegeneinander verdrillt sein; dadurch sollte eine Konjugation unmöglich werden. Tatsächlich absorbiert dieses Biradikal bei 593 nm und damit nur noch unwesentlich vom monomeren System entfernt.

Bei der p-phenylenverknüpften Substanz 1c ist das chinoide System - sofern es ausgebildet wird - erheblich kürzer als bei 2c; damit sollte eine Absorption bei kürzeren Wellen als bei 2c erfolgen. In der Tat liegt das Absorptionsmaximum mit 584 nm um 86 nm niedriger. Da in diesem Wellenlängenbereich auch das monomere ZIEGLER-Radikal und die meisten untersuchten Biradikale absorbieren, kann dies jedoch nicht als ausreichender Beweis für eine chinoide Struktur gelten. Es gibt aber zwei Befunde, die das Vorliegen einer chinoiden Struktur stützen: Die Form der Absorptionsbande des Elektronenspektrums weicht deutlich ab von der der meisten anderen Spektren (s. Abb. 19) und die Substanz weist eine für diese Radikale ganz ungewöhnliche Stabilität gegenüber Sauerstoff auf.

Schon bei den EPR-Spektren (s. S. 60) war die Sauerstoffstabilität diskutiert worden und durch die Existenz eines Gleichgewichtes zwischen dem fast ausschließlich vorliegenden chinoiden, nichtradikalischen und einem sehr geringen biradikalischen Anteil erklärt worden. Nur die Radikale können mit dem Sauerstoff zu farblosen Peroxiden reagieren. Der in weitaus höherer Konzentration vorliegende chinoide Gleichgewichtspartner ist für die Elektronenspektren verantwortlich.

Die folgende Überlegung führt ebenfalls zu dem Schluß, daß die Absorption von 1c durch ein chinoides System verursacht wird und nur zufällig im Bereich des monomeren ZIEGLER-Radikals erfolgt: Substituenten am Brückenphenyl von 1c sind immer ortho-ständig zu den Fünfringen; durch Substitution wird damit eine Einebnung des Phenylringes in die Ebene des Fünfringes verhindert und die Ausbildung des chinoiden Systems unmöglich gemacht. Wegen der Aufhebung des chinoiden Systems sollte eine Absorption bei noch kürzeren Wellenlängen als 584 nm erfolgen. Dies ist bei dem Biradikal 8c - hier sind an dem verbrückenden Phenylkern zusätzlich Methylgruppen in den Positionen 2 und 5 vorhanden - auch der Fall: Die längstwellige Absoption liegt bei 567 nm.

Die Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen ist insofern besonders überraschend, als festgestellt worden war, daß beim monomeren ZIEGLER-Radikal

die o-Methyl-Substitution (ebenso wie die p-Substitution) zu einer Verschiebung zu größeren Wellenlängen führt.[51]

Dies eigenständige Verhalten der Verbindungen 1c, 2c und 8c bei der Elektronenspektroskopie beweist wiederum, daß hier nicht an den Monoradikalen spektroskopiert wurde.

Vergleicht man den Kurvenverlauf der Absorptionsspektren aller Biradikale im sichtbaren Bereich miteinander, so gibt es zwei deutlich unterscheidbare Gruppen: Die Biradikale 1c und 8c zeigen nur eine deutliche Absorptionskurve ohne Schultern und Nebenpeaks, während die übrigen Biradikale - 5c nimmt eine Zwischenstellung ein - eine dem Spektrum des ZIEGLER-Radikals analoge Kurve aufweisen: eine deutliche Schulter auf dem längstwelligen Peak zu kürzeren Wellen sowie einen sehr schwachen Peak zu noch kürzeren Wellenlängen hin (s. Abb. 19 a und b). Offenbar ist bei der letztgenannten Gruppe das System des ZIEGLER-Radikals durch die andere Molekülhälfte weniger gestört als bei den Biradikalen 1c und 8c.

Das Elektronenspektrum von 2c hat ein stark davon abweichendes Aussehen (s. Abb. 20). Bei dieser Substanz tritt zudem eine temperaturabhängige Veränderung des Spektrums auf.

Bei der Darstellung von 2c aus dem Bis-Bromid mit Molekularsilber wird zunächst der Peak bei 670 nm - mit einer Schulter im Bereich von 608 nm - ausgebildet. Erst allmählich gewinnt diese Schulter an Intensität und überflügelt dann sogar den Peak bei 670 nm. Liegen beide Peaks in annähernd gleicher Intensität vor, beträgt der Abstand der beiden Maxima exakt 62 nm. Lage und Intensität der beiden Peaks zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Beim Erwärmen auf 80°C ist der Peak bei 608 nm, beim Abkühlen auf 0°C der bei 670 nm der intensivere. Dieser Vorgang ist reversibel und aus dem Spektrum unmittelbar zu erkennen (s. Abb. 21).

Die Zunahme bzw. Abnahme der Extinktionswerte kann nicht durch die Änderung der Dichte der Lösung erklärt werden, da dieser Effekt die Intensitäten beider Peaks im gleichen Sinne verändern müßte. Ebenso können die Nachbildung bzw. das Verschwinden von Radikalen während des Messens nicht zur Erklärung herangezogen werden, da diese Reaktionen wiederum auf gleiche Weise beide Peaks betreffen würde und vor allem nicht die Reversibilität des Vorganges erklären könnten.

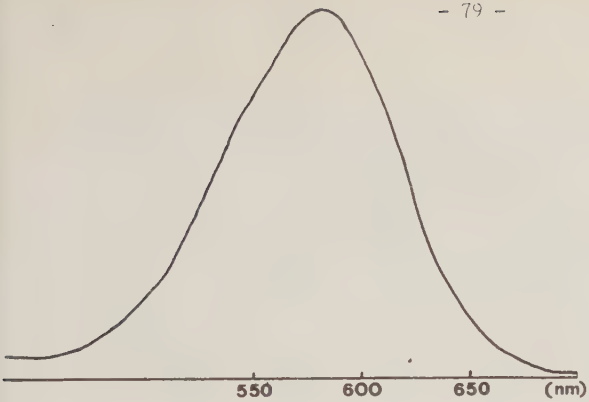


Abbildung 19a

Längstwellige Absorptionsbande der Substanz 1c

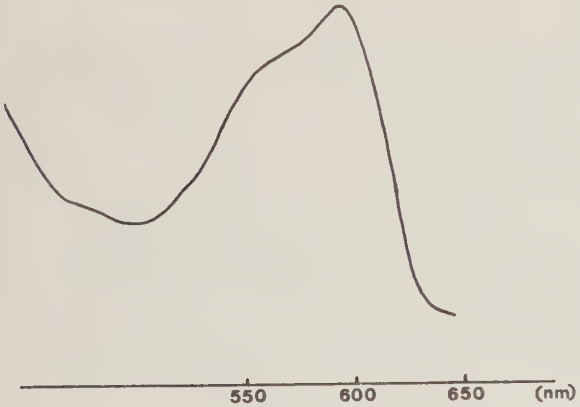


Abbildung 19b

Längstwellige Absorptionsbande des Biradikals 4c

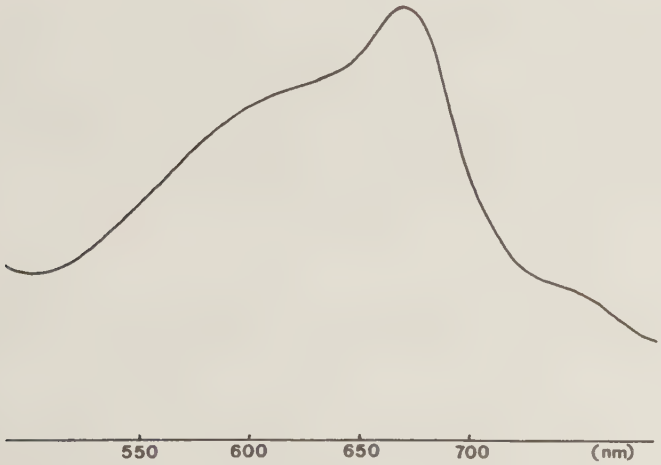


Abbildung 20 Längstwellige Absorptionsbande des Biradikals 2c

Hier ist wieder die Analogie zum TSCHITSCHIBABINschen Kohlenwasserstoff gegeben (s. S. 21). Das Elektronenspektrum dieser Substanz (in Toluol) weist die längstwellige Absorptionsbande bei 572 nm auf. Diese Bande wird von H. STIEGER[11] dem chinoiden Gleichgewichtspartner des TSCHITSCHIBABINschen KW zugeordnet. Beim Erwärmen von 20° auf 65°C nimmt ihre Extinktion um ca. 2% ab. Dieses Verhalten wird gedeutet durch die thermisch verursachte Verschiebung des Gleichgewichtes vom chinoiden zum radikalischen Gleichgewichtspartner. Die Gleichgewichtsverschiebung war ebenfalls mit der EPR und der o/p-Wasserstoffumwandlung nachgewiesen worden; auch quantitativ waren die Ergebnisse dieser Methoden in guter Übereinstimmung[11].

Eine entsprechende Zunahme der Extinktionswerte im kürzerwelligen Bereich - die dem radikalischen Gleichgewichtspartner entspricht - läßt sich allerdings aus dem in Abb. 22 abgebildeten Spektrum nicht entnehmen, da dort nur eine sehr flache, breite Bande auftritt.

Die temperaturabhängigen Veränderungen des Elektronenspektrums des p,p'-diphenylenverbrückten Biradikals 2c lassen sich nun ebenfalls deuten als eine Folge des schon mit der EPR festgestellten temperaturabhängigen Gleichgewichtes zwischen dem diamagnetischen chinoiden Anteil (Absorption bei 670 nm, bei tiefer Temperatur intensiver) und dem thermisch anregbaren Biradikalanteil (Absorption bei 608 nm, bei hoher Temperatur intensiver).

Der dem Biradikal zugeordnete Absorptionswert von 608 nm ist gegenüber dem des ZIEGLER-Radikals (583 nm) zu längeren Wellen verschoben. Dies läßt sich in Analogie zu Befunden von J. REUSCH als Effekt der p-Substitution der beiden ZIEGLER-Systeme von 2c deuten: Beim Tetraphenyl-biphenylyl-cyclopentadienyl-Radikal liegt das Absorptionsmaximum bei 609 nm, also an der Stelle des biradikalischen Gleichgewichtspartners von 2c.

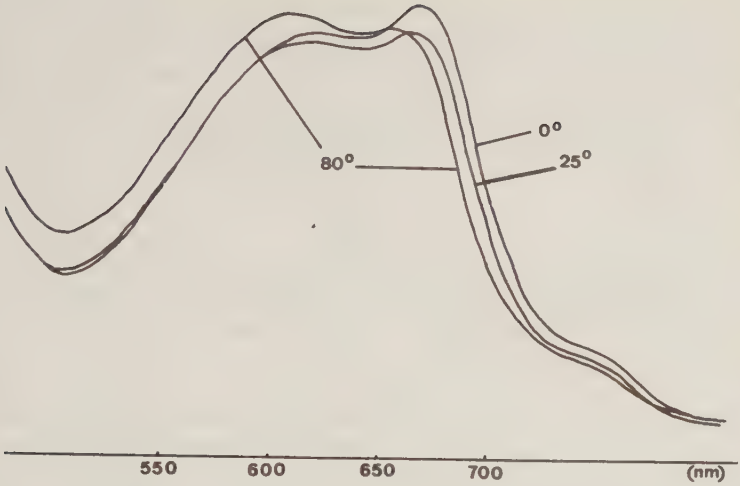


Abbildung 21 Längstwelliger Bereich des Elektronenspektrums von 2c bei unterschiedlichen Temperaturen (in °C)

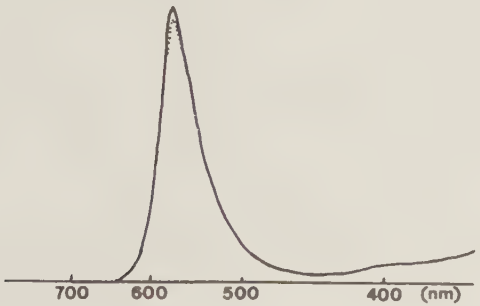


Abbildung 22 Elektronenspektrum des TSCHITSCHIBABINschen KW in Toluol bei 25°C (durchgezogene Kurve) und bei 65°C (gepunkteter Teil der Kurve)[11]

5.3. Massenspektren

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten massenspektroskopischen Untersuchungen sollten die Strukturinformationen aus den anderen spektroskopischen Methoden unterstützen. Daher beschränkt sich die Interpretation der Spektren auf die Identifizierung des Molekülions (M^+) und einiger für die Struktur der Verbindungen charakteristischer Fragmente. Daneben wird ein Vergleich strukturisomerer Bis-Carbinole bzw. Bis- Bromide durchgeführt.

Für Routinespektren stand ein niedrigauflösendes MS-Gerät (MAT 111) zur Verfügung; exakte Untersuchungen auch in hohen Massenbereichen konnten mit einem hochauflösenden CH5-DF-Gerät (Auflösungsvermögen: 3000, 10% rel. Tal) durchgeführt werden.

Das maximale Auflösungsvermögen beim MAT 111 (600, 10% rel. Tal) beschränkte naturgemäß bei diesem Gerät die exakte Massenbestimmung in höheren Massenbereichen. Jeweils ein typischer Vertreter der stellungsisomeren Bis-Carbinole bzw. Bis-Bromide (Massen zwischen m/e 970-1090) wurde auch mit dem hochauflösenden MS-Gerät untersucht. Die auf diese Weise genau bestimmten Massen wurden auf die niedrigaufgelösten Spektren übertragen. Dadurch konnten die aus dem geringeren Auflösungsvermögen resultierenden Massenabweichungen in den höheren Massenbereichen erkannt und entsprechend korrigiert werden. Dabei wurden die Schwerlinien der Peaks der niedrigaufgelösten Spektren den entsprechenden Massenzahlen aus den hochaufgelösten Spektren zugeordnet. Bei stellungsisomeren Substanzen, wie z.B. 2a, 7a und 13a, erhält man auf diese Weise neben der gleichen Lage des Molekülionen-Bereiches die Massenwerte analoger Fragmentionen.

Die Massenspektren der Bis-Carbinole und der Bis-Bromide unterscheiden sich grundsätzlich voneinander. Unter der Berücksichtigung der divergierenden Fragmentierungswege werden beide Substanzklassen getrennt behandelt.

5.3.1. Bis-Carbinole

In den Massenspektren der Bis-Carbinole tritt der Peak des Molekülion-Radikals ($M^{\cdot+}$) - eine Ausnahme bildet 10a - mit relativ hoher Intensität auf. Ein Hinweis auf die Stabilisierung der verknüpften Carboniumionen kann im häufig beobachteten Auftreten doppelt-positiv geladener Molekülionen ($M^{\cdot+}/2$) gesehen werden. Die Fragmentierung der verknüpften Bis-Car-

binole verläuft wie bei dem Grundsystem, dem Pentaphenyl-cyclopentadienol (Mono-Carbinol)[52]:

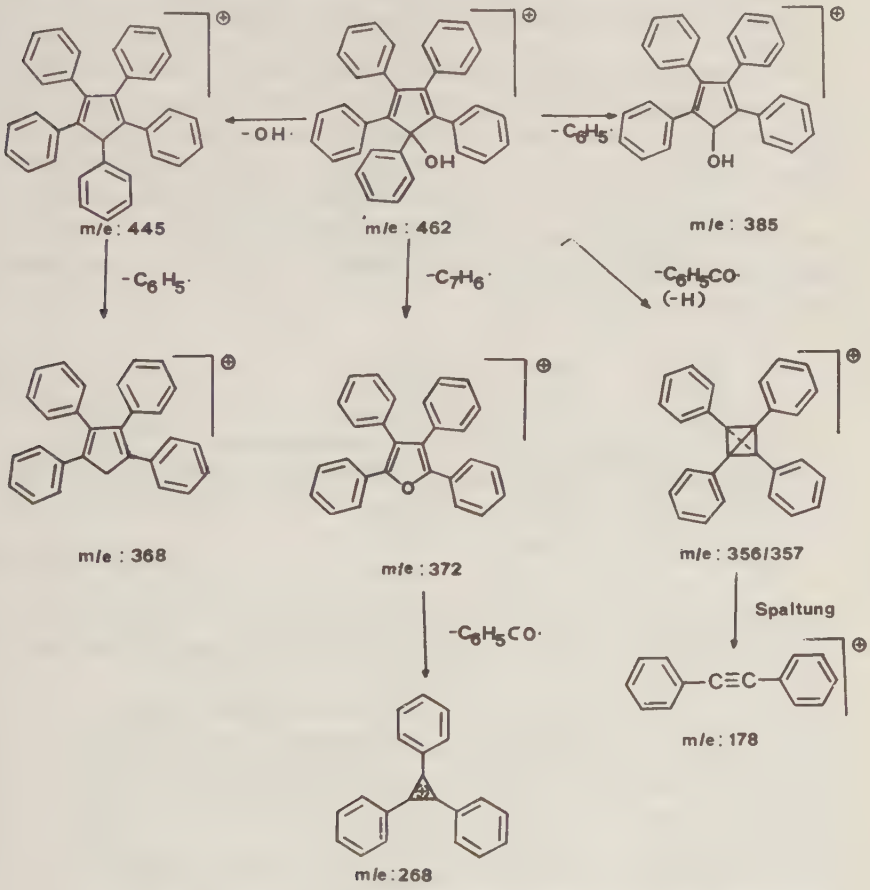
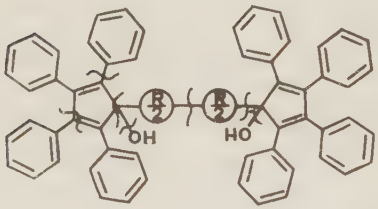


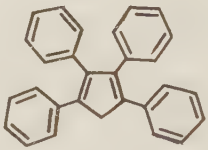
Abbildung 23 Fragmentierungsschema des Pentaphenyl-cyclopentadienols

Man beobachtet neben der Abspaltung von OH- und Phenylgruppen den charakteristischen chelotropen Austritt des Ph-CO-Restes (M^+-105), wobei das in dieser Substanzreihe gut untersuchte Tetrahedransystem (m/e 356 bzw. 357) gebildet wird . Die Eliminierung von C_7H_6 führt zu einem phenylsubstituierten Furan (m/e 372), aus dem durch Abspaltung von Ph-CO- das

Triphenyl-cyclopropenylium (m/e 268) entsteht, ein carbocyclisches System hoher Stabilität. Durch Zerfall von Tetrahedran wird als Schlüsselbruchstück Diphenyl-acetylen (m/e 178, hohe Intensität) gebildet.

Dieses Fragmentierungsschema läßt sich zwanglos auf die Spektren der Bis-Carbinole übertragen. Hier kann der Abbau der beiden carbocyclischen Reste gleichzeitig verlaufen, wodurch man eine Überlagerung mehrerer konkurrierender Zerfälle beobachtet. Es erfolgt zunächst die Abspaltung kleinerer Spezies (OH, 2OH, Ph , C_7H_5 , Ph-CO oder Ph-CO und Ph). Daneben bzw. nach dem Abspalten der kleineren Fragmente wird das Molekül zerspalten wobei fast immer das Tetraphenyl-cyclopentadienylsystem (TPC) als charakteristisches Bruchstück auftritt.





TPC m/e 368

Die Zerspaltung des Moleküls unter Auftrennung der Brücke in zwei Hälften R/2 kann natürlich nicht bei phenylenverbrückten Molekülen stattfinden.

In den Bereichen unterhalb der Masse des TPC treten die Fragmente der Zerfallskaskade des monomeren Pentaphenyl-cyclopentadienols auf.
Die Abb. 24 zeigt das Massenspektrum des diphenyläthanverknüpften Bis-Carbinols 4a.

Stellungsisomere Bis-Carbinole zeigen analoge Fragmentierungsmuster, wobei die Intensitäten charakteristischer Fragmentionenbereiche nur unwesentlich differieren. Die Isomeren werden deshalb in der Tab. 6 gemeinsam aufgeführt.

In der Tabelle werden neben dem Substanzsymbol die Massen der Molekülionen angegeben, außerdem charakteristische Fragmentionen und deren Zuordnung. Die Molekülfragmente unterhalb der Masse des TPC entsprechen völlig denen des Zerfalls des Pentaphenyl-cyclopentadienols (s. Abb. 23). Sie werden deshalb in der Tabelle nicht mehr aufgeführt.

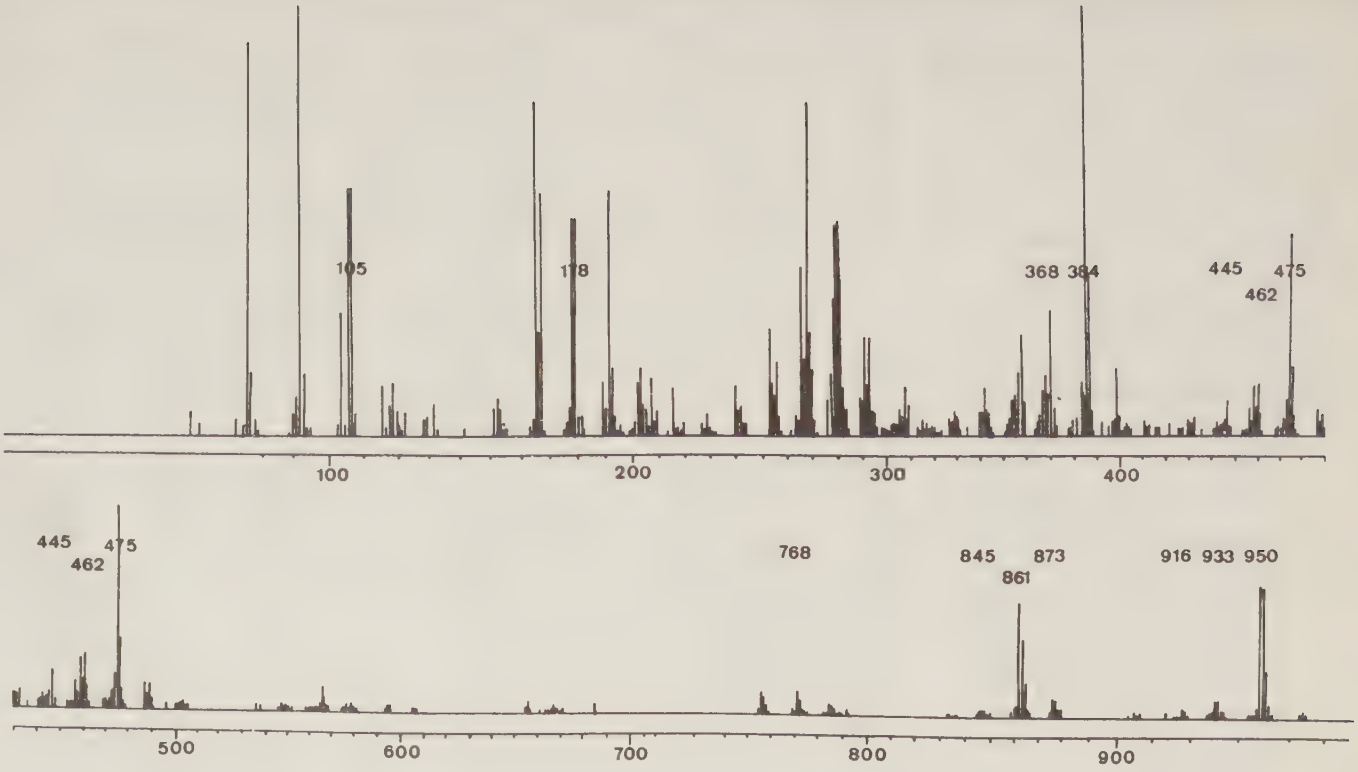


Abbildung 24 Massenspektrum des Bis-Carbinols 4a

Symbol	Molekülion $M^{\oplus}$	$M^{\oplus}$-OH	$M^{\oplus}$-2 OH	$M^{\oplus}$-ϕ	$M^{\oplus}$-C_7H_5	$M^{\oplus}$-ϕ-O	$M^{\oplus}$-ϕCO	$M^{\oplus}$-ϕ-ϕCO	Spaltungsfragmente mit m/e gleich bzw. größer als TPC
1a 5a 13a	846	829	812	-	757	753	741	664	-
2a 7a 14a	922	905	888	845	833	829	817	740	384 (TPC+O) 368 (TPC)
3a 15a	936	919	-	859	-	-	-	-	384,368 s.oben
4a 16a	950	933	916	873	861	857	845	768	462 (TPC+ϕ+OH),445 (TPC+ϕ) 384,368 s.oben
8a	874	857	840	-	-	-	-	-	382 (TPC+CH_2),368 s.oben
9a	946	-	-	-	-	-	-	-	-
10a	-	-	-	-	-	-	-	-	445 s.oben,386/387,372,354
11a	812 (schwach)	S p u r e n							399 (TPC+OH+CH_2),385/384 s.oben
12a	826	809	792	749	732	721	673 ($M^{\oplus}$-2ϕ)		441 (TPC+OH+4CH_2),(TPC + 4 bis 1 CH_2)
6a	958 (schwach)	850 ($M^{\oplus}$-C_7H_7-OH),weiter mit -CH_3,-C_6H_5 und -C_7H_7							459 (TPC+C_7H_7),383 (TPC+CH_3)

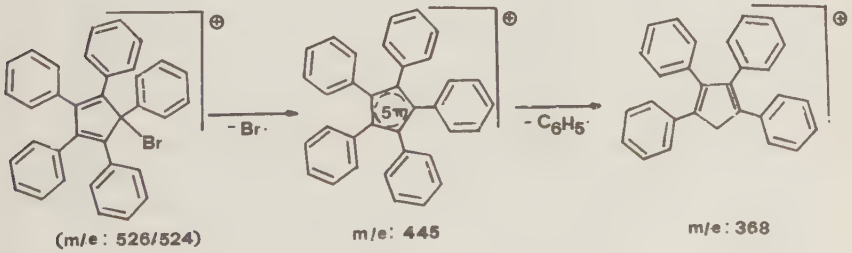
Tabelle 6 Charakteristische Fragmentierungsprodukte der Bis-Carbinole

5.3.2. Bis-Bromide

Die Massenspektren der Bis-Bromide bei 70 eV zeigen in den meisten Fällen keinen Molpeak. Als mögliche Erklärung bietet sich an, daß hier im Gegensatz zu der Carboniumionenbildung bei den Bis-Carbinolen die Ausbildung eines Radikalions durch Abspaltung von Bromradikalen zu M^+-Br bzw. M^+-2Br begünstigt ist, weil dadurch das resonanzstabilisierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-System entstehen kann. Die Bildung der um zwei Masseneinheiten höheren Dehalogenierungsprodukte M^+-2Br+2H läßt sich durch die Reaktion der verdampften Bromverbindung z.B. mit Wasser im Spektrometer erklären. - Derartige Hydrierungsreaktionen wurden auch bei chinoiden Systemen gefunden.[11] - Neben der Halogeneleminierung läßt sich auch eine Phenylabspaltung zu M^+-2Br-Ph bzw. -2Ph feststellen.

Diejenigen Bis-Bromide, die durch Phenylreste verbrückt sind, zeigen neben meist intensitätsschwachen Molpeaks M^+ auch M^+-Br-Fragmentionen.

Die Abspaltung von Pentaphenyl-cyclopentadienyl(PPCPD)-Resten und deren anschließender Zerfall tritt als charakteristische Fragmentierung in allen Spektren auf. Der Zerfall der PPCPD-Reste entspricht dem Fragmentierungsschema des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-bromids unterhalb von m/e 445 ($PPCPD^+$).



Charakteristische Fragmentionen sind dabei das PPCPD selbst (der Peak des Molekülions M^+ ist nur sehr intensitätsschwach), das Tetraphenyl-cyclopentadienyl-System (TPC) und der Brompeak.

Die Abb. 25 zeigt das Massenspektrum des diphenylenverbrückten Bis-Bromids 2b.

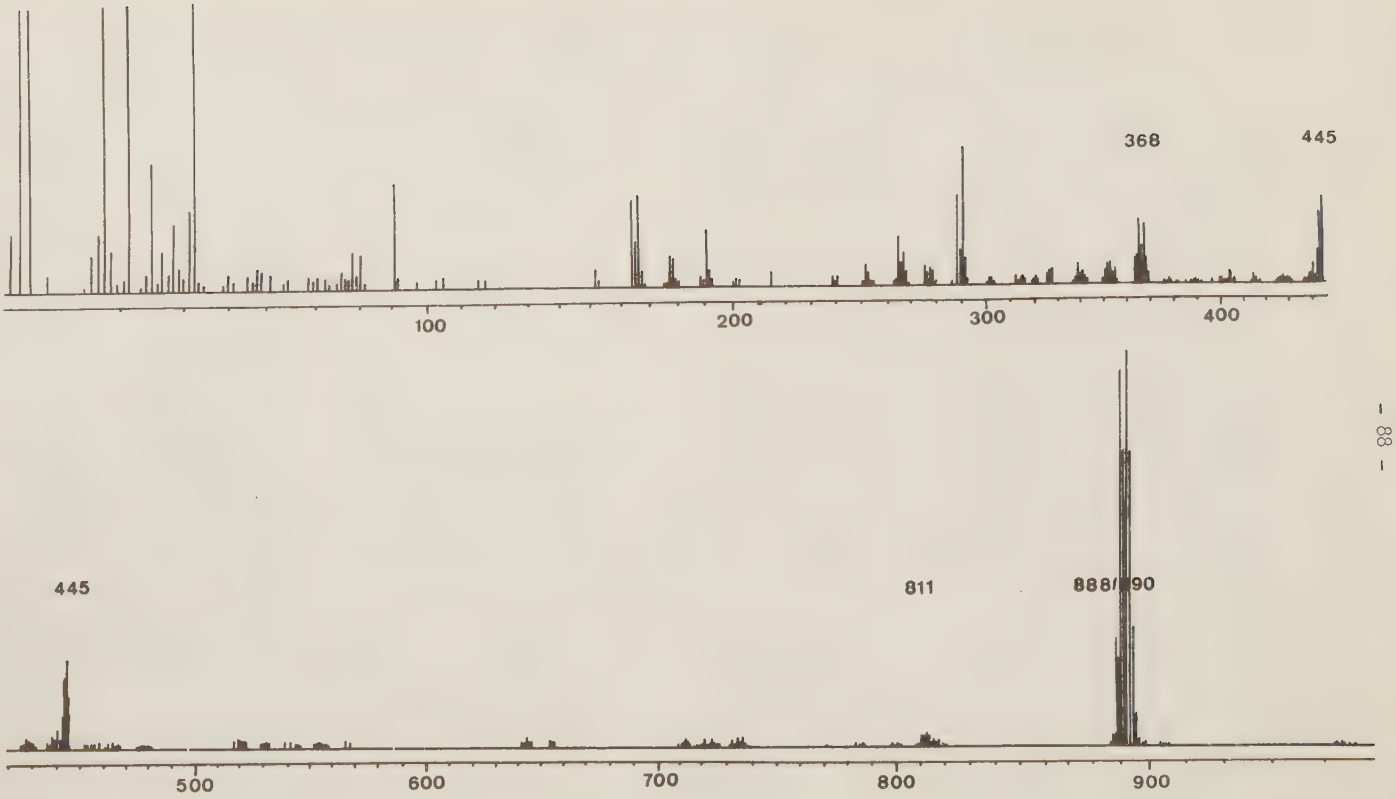


Abbildung 25 Massenspektrum des Bis-Bromids 2b

Symbol	Molekülion	$M^{\oplus}$-Br	$M^{\oplus}$-2Br	$M^{\oplus}$-2Br-ϕ	$M^{\oplus}$-2Br-2ϕ	größere Zerspaltungsstücke		
							TPC+ϕ	TPC
1b 5b 13b	970/972/974	891/893	812	735	658	524/526 (TPC+ϕ+Br)	445	368
2b 7b 14b	- (1046/1048/1050)	-	888	811	-	-	445	368
3b 14b	- (1060/1062/1064)	-	902	825	748	-	445	368
4b 15b	- (1074/1076/1078)	-	916	839	762	-	445	368
8b	- (998/1000/1002)	919/921	840	-	-	-	-	368
6b	- (1082/1084/1086)	-	924	909 ($M^{\oplus}$-2Br-CH_3) 894 ($M^{\oplus}$-2Br-2CH_3) 818 ($M^{\oplus}$-C_7H_7-CH_3)		475 (TPC+ϕ+2CH_3)	445	368

Tabelle 7 Charakteristische Fragmentierungsprodukte der Bis-Bromide

Die stellungsisomeren Bis-Bromide (z.B. 1b, 5b und 13b) ergeben identische Massenspektren und werden deshalb in der Tab. 7 gemeinsam behandelt. Da sich die Massenspektren der Bis-Bromide in den Massenbereichen unterhalb PPCPD gleichen und mit dem Zerfallsschema des Monomeren übereinstimmen, wird die Fragmentierung nur bis zum TPC aufgeführt. Die z.T. beobachtete Ausbildung von M^+-2Br+2H-Fragmenten wird in der Tabelle nicht berücksichtigt.

5.4. IR-Spektren

Von den erstmals dargestellten Bis-Carbinolen sowie Bis-Bromiden wurden (als KBr-Preßlinge) die IR-Spektren aufgenommen.

Alle untersuchten Substanzen haben als gemeinsames Strukturelement zwei vierfach phenylsubstituierte Cyclopentadien-Ringe, die durch unterschiedliche Brücken verknüpft sind. Diese große strukturelle Ähnlichkeit äußert sich auch in den Spektren. Alle Spektren weisen daher Banden der Aryl-C-H-Valenzschwingungen bei 3020-3060 cm^{-1} auf. Der unterschiedliche Substitutionscharakter der Brücken (zwei- oder mehrfache Substitution, m- oder p-Position) ist dagegen nicht aus den Spektren erkennbar, da das Substitutionsmuster der acht monosubstituierten Phenylkerne die Spektren in den Bereichen unterer Wellenzahlen beherrscht.

Enthalten die Verbindungen Methyl- bzw. Methylengruppen, so lassen sich diese in den Bereichen höherer Wellenzahlen nachweisen. Die über Methylengruppen verbrückten Stoffe weisen Absorptionen bei 2925 - 2930 cm^{-1} und 2860 cm^{-1} auf. Diese entsprechen den Valenzschwingungen der C-H-Bindung in Methylengruppen . Ebenso enthalten die IR-Spektren der methylsubstituierten Verbindungen die Banden der C-H-Valenzschwingung für Methylgruppen in den Bereichen 2960-2970 cm^{-1} und 2860-2870 cm^{-1}. Dies entspricht den Literaturwerten[53,54].

Die wichtigste Information liefert die Bande der O-H-Valenzschwingung bei 3520-3560 cm^{-1}. Sie tritt naturgemäß nur bei den Bis-Carbinolen auf. Mit ihrer Hilfe konnte IR-spektroskopisch die Entstehung der Bis-Carbinole gesichert werden.

In den übrigen Bereichen sind die Spektren der Bis-Carbinole denen der jeweils aus ihnen gebildeten Bis-Bromide annähernd gleich. Die IR-Spektren der nur durch die Stellung der OH-Gruppe unterschiedenen Bis-Carbi-

nole sowie die der stellungsisomeren Bis-Bromide unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander, da ja auch fast alle Strukturelemente des Gerüstes unverändert sind.

Die folgenden Abbildungen geben die Verhältnisse wieder. Abb. 26 a zeigt dabei die Spektren zweier OH-stellungsisomerer Bis-Carbinole, Abb. 26 b die der beiden entsprechenden Bis-Bromide. In der Abb. 26 c sind die Spektren zweier strukturell etwas stärker unterschiedener Bis-Carbinole gegenübergestellt.

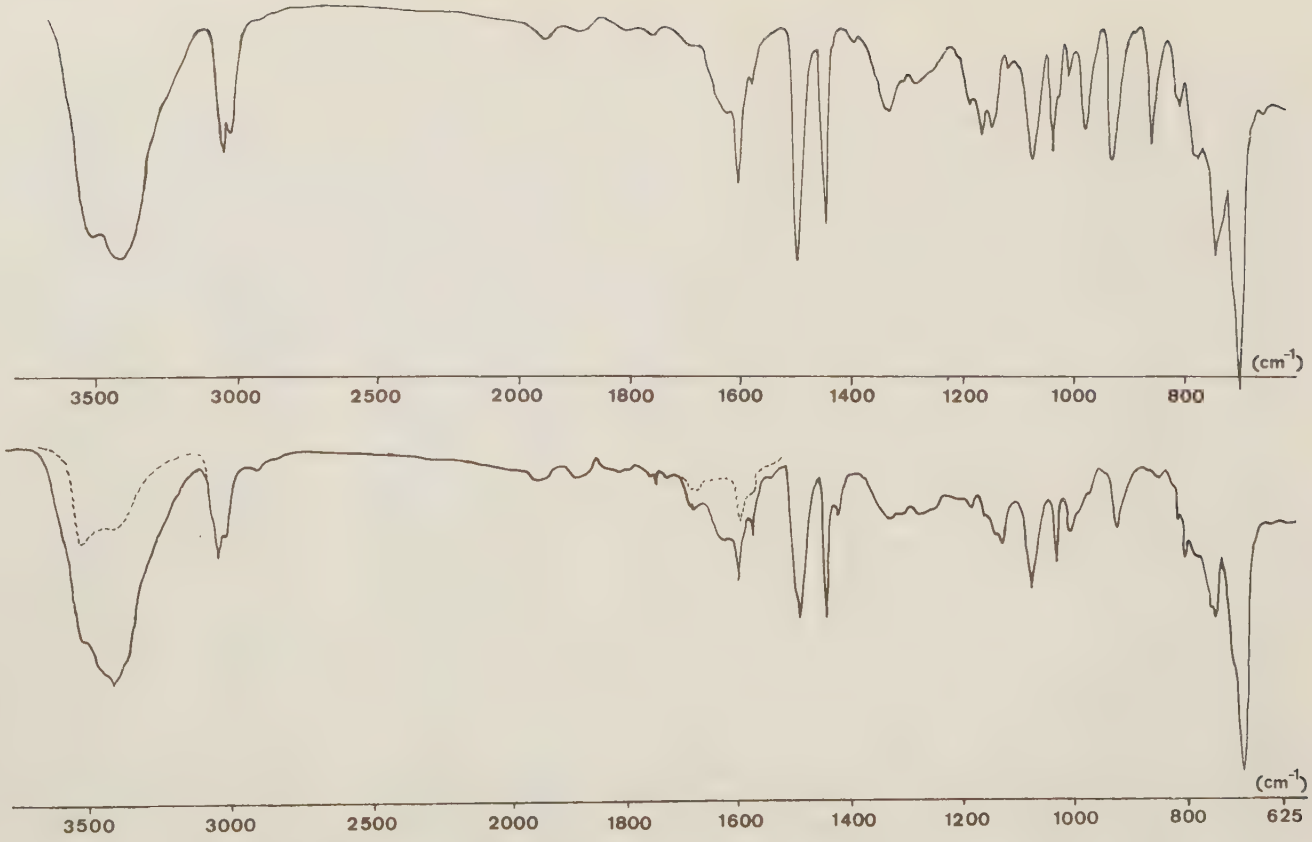


Abbildung 26a IR-Spektren der OH-stellungsisomeren Bis-Carbinole 13a (oben) und 5a (unten), gestrichelte Linie: KBr-Preßling im Exsiccator getrocknet

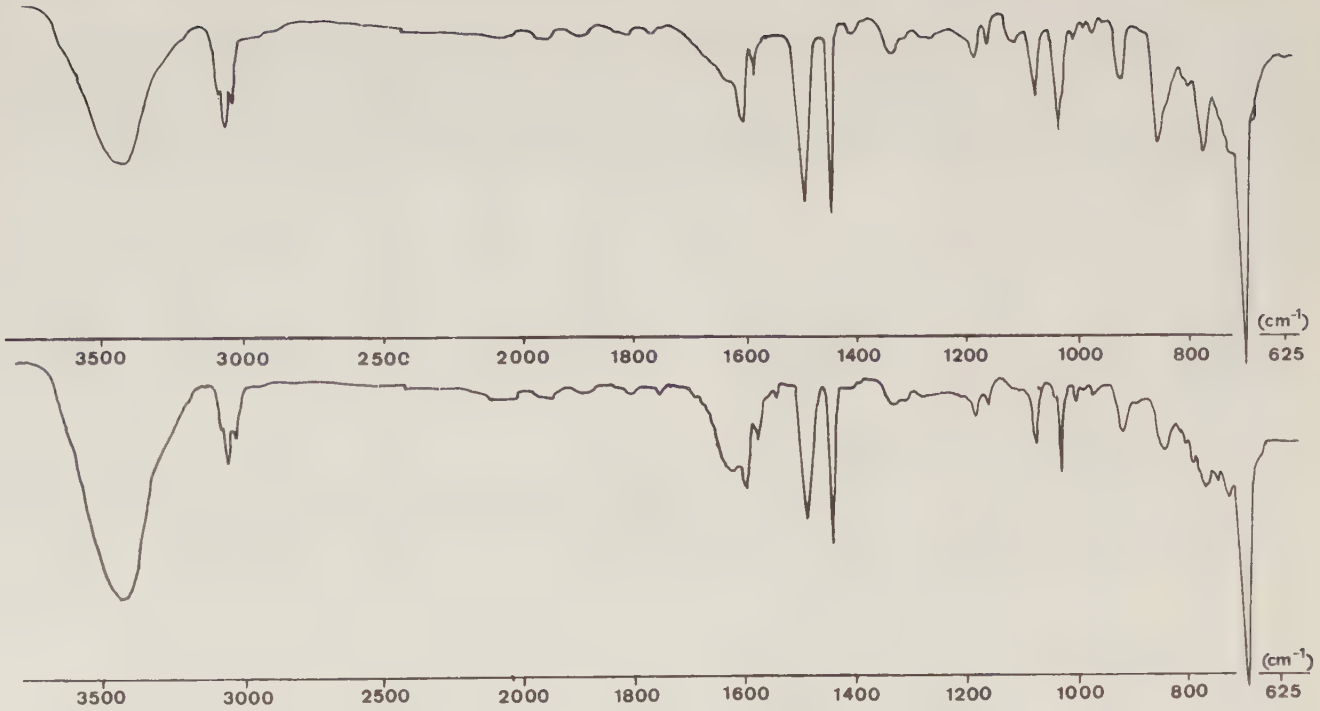


Abbildung 26 b IR-Spektren der beiden entsprechenden Bis-Bromide 13b(oben) und 5b (unten)

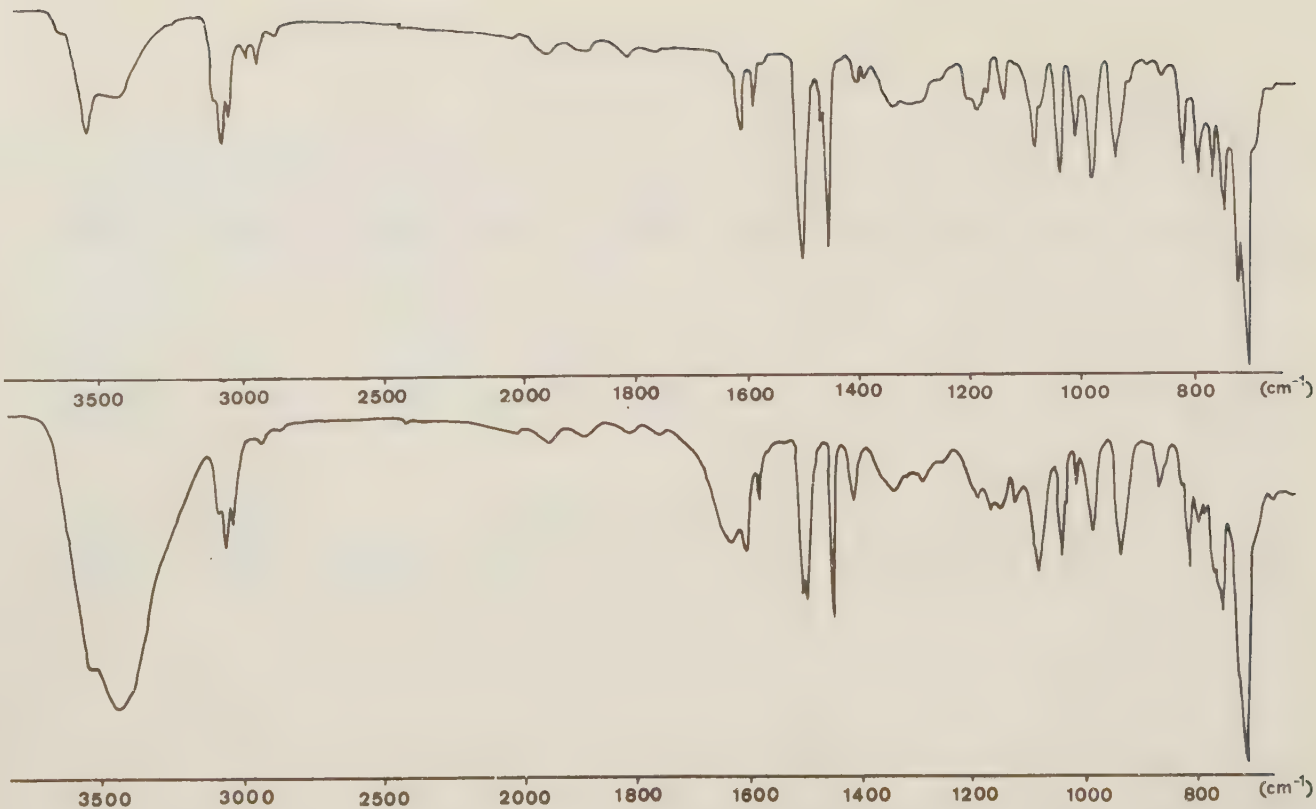


Abbildung 26c IR-Spektren der strukturell etwas stärker unterschiedenen Bis-Carbinole 8a (oben) und 1a (unten)

6. Experimenteller Teil

6.1. Durchführung der Messungen

6.1.1. EPR-Spektren

Die Elektronenspinresonanz-Untersuchungen wurden mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (Typ 12X, 125 kHz Feldmodulation) durchgeführt.

Die Radikale wurden in absoluten Lösungsmitteln, die zuvor ca. 30 min. mit trockenem, fremdgasfreiem Stickstoff gespült worden waren, dargestellt. Dies erfolgte in den Küvetten, in denen unmittelbar anschließend die Messung vorgenommen wurde. Während des ganzen Vorganges wurde ständig ein schwacher Stickstoffstrom über die Reaktionslösung geleitet.

Als Reduktionsmittel für die Radikalherstellung wurde entweder Molekularsilber oder Kalium verwendet. In den meisten Fällen wurden die Reaktionsgemische kurzzeitig bis zum Sieden erhitzt, um eine ausreichende Radikalkonzentration zu erreichen. Wurde Kalium benutzt, so mußte immer über den Schmelzpunkt des Kaliums hinaus erwärmt werden, um eine blanke Kalium-Oberfläche zu erhalten, an der erst die Reaktion ablaufen kann.

Die dunkelviolette, bei 2c grüne Färbung der Lösungen zeigte die Bildung der Radikale an. Die Konzentration der eingesetzten Bis-Bromide betrug ca. 10^{-3} mol/l.

Mit einem regulierbaren Strom vorgekühlten Gases wurden die für Triplettmessungen benötigten tiefen Temperaturen im Resonatorraum erzielt.

Um die EPR-Spektren der Kationen aufzunehmen, wurde zunächst eine gesättigte Lösung des jeweiligen Bis-Bromides (in $CHCl_3$ bzw. CH_2Cl_2) in der EPR-Küvette auf 220 K abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 2-3 gehäufte Spatelspitzen $AlCl_3$ gegeben. Bei einer Temperatur von maximal 150 K - die niedrige Temperatur soll eine Erwärmung des Reaktionsgemisches über den Stabilitätspunkt des Kations hinweg verhindern - wurden sodann mit einem Kupferstab durch einen durchbohrten Stopfen hindurch die Reaktionspartner miteinander vermischt (heftiges Stochern). In vielen Fällen mußte die Durchmischung wiederholt werden, um eine ausreichende Reaktion zu bewirken.

6.1.2. Elektronenspektren

Die Elektronenspektren wurden mit einem LEITZ-UNICAM SP 800 in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm aufgenommen. Die Herstellung der Radikal-Lösungen erfolgte wie bei den EPR-Spektren beschrieben. Die Lösungen der Bis-Bromide waren ebenfalls etwa 10^{-3} molar.

Zur Untersuchung auf Temperatureffekte wurden die Küvetten mit Lösung durch Heiz- bzw. Kühlbäder auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann sofort - ohne weitere Temperierung im Meßgerät - untersucht.

Extinktionsmessungen konnten bei den geschilderten Reaktionsbedingungen nicht erfolgen, da sich nicht mit Sicherheit feststellen ließ, zu welchem Zeitpunkt sich alles Bis-Bromid zu Biradikal umgesetzt hatte, ohne daß schon Biradikal zu Folgeprodukten weiterreagiert hatte (Wasserstoffabstraktion). Dieselben Schwierigkeiten - Neubildung bzw. Verschwinden von Biradikal - traten naturgemäß auch bei der Untersuchung auf Temperatureffekte auf und müssen bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden.

6.1.3. IR- und Massenspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER 257 aufgenommen. Es wurden KBr-Preßlinge verwendet. Um im Bereich der freien OH-Valenzschwingung zu eindeutigen Ergebnissen zu kommen, wurden die KBr-Preßlinge nach einer ersten Aufnahme ca. 24 Stunden getrocknet und darauf erneut vermessen.

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen dienten ein niedrigauflösendes Massenspektrometer MAT 111 (Gnom) (Auflösungsvermögen R=600, 10% rel. Tal) sowie ein hochauflösendes doppelfokussierendes CH5-DF (R=5000, 10% rel. Tal), beide der Firma VARIAN MAT (Bremen).

6.2. Darstellung der Substanzen

6.2.1. Mono-Carbinole

Die Darstellung der Mono-Carbinole wird am Beispiel der Verbindung 19 beschrieben:
In einem 1 l-Dreihalskolben werden - unter N_2 - 50 ml abs. Äther vorgelegt und 48 mmol Butyllithium in Hexan (20%ige Lösung, Metallgesellschaft

Frankfurt) dazugegeben. Unter stetem Rühren werden 10,2 g Monobrom-durol (47,9 mmol), in 50 ml abs. Benzol gelöst, zugetropft. Im Verlauf von 1,5 Std. scheidet sich ein weißgelber Niederschlag ab; darauf wird festes Tetracyclon portionsweise hinzugefügt, bis nach Zugabe von 17,3 g (45 mmol) die rote Farbe des Tetracyclons nicht mehr verschwindet. Nach einstündigem Rühren folgen die Hydrolyse mit Wasser, Ansäuern mit verd. H_2SO_4, Absaugen des Feststoffes, mehrfaches Auskochen mit Äthanol, erneutes Absaugen und anschließendes Trocknen.

Ausbeute: 12,1 g = 53 %

Analog wird die Verbindung 20 hergestellt.

6.2.2. Darstellung der Biscarbinole

6.2.2.1. Bis-Carbinole aus Bis-Tetracyclonen

Die Bis-Tetracyclone wurden nach den Vorschriften von M.A. OGLIARUSO und E.I. BECKER[44] dargestellt.

Allgemeine Darstellungsvorschrift:
3 bis 4 g des Bis-Tetracyclons werden in ca. 100 ml abs. Benzol suspendiert, wobei sich ein Teil mit tiefroter Farbe löst. Dieser Mischung wird unter stetem Rühren eine ätherische Lösung von Phenyllithium so lange zugesetzt, bis alles Bis-Tetracyclon gelöst und seine charakteristische rote Farbe verschwunden ist. Die Lösung ist dann, je nach Konzentration, gelbbraun bis hellgelb gefärbt. Darauf wird mit Wasser hydrolysiert, mit HCl angesäuert, das organische Lösungsmittel abgedampft und das wäßrige Gemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Rückstand wird mit Benzol ausgeschüttelt, die benzolische Lösung getrocknet, das Benzol abgezogen und der Rückstand mit wenig Äthanol aufgekocht. Entweder sofort, meist nach Zugabe von wenig Wasser fällt das Bis-Carbinol aus. Es wird abgesaugt, getrocknet, auf DC-Einheitlichkeit geprüft (Benzol, Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator F 254, Merck) und gegebenenfalls einer Säulenchromatographie an Kieselgel/Benzol (Kieselgel Merck 0,06-0,2 mm) unterworfen. Die R_F-Werte der Bis-Carbinole 13a bis 16a liegen bei 0,3 - 0,4.

6.2.2.2. Bis-Carbinole über doppelt metallierte Brücken-Kohlenwasserstoffe

Diese Methode wird exemplarisch an der Umsetzung von 4,4'-Dibromdiphenyl beschrieben. Sie gilt für die Bis-Carbinole 1a bis 4a sowie 7a bis 10a.

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden unter N_2 100 ml abs. Äther vorgelegt; dazu werden 200 mmol n-Butyllithium in Hexan (20%ige Lösung) gegeben. Unter stetem Rühren läßt man jetzt 86,5 mmol 4,4'-Dibromdiphenyl (27,0 g), in abs. Benzol gelöst, zutropfen. Die schwachgelbe Färbung des Reaktionsgemisches ändert sich zunächst nicht. Es tritt jedoch Erwärmung ein (dieser Effekt ist vor allem dann zu beobachten, wenn das Dibromdiphenyl in fester Form zugegeben wird). Nach etwa einstündigem Rühren beginnt sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden. Nach einer weiteren Stunde werden 66,5 g festes Tetraphenylcyclopentadienon (173 mmol) in kleinen Portionen zugegeben, wobei die Umsetzung zunächst unter schneller Entfärbung und starker Wärmeentwicklung abläuft. Gegen Ende der Zugabe des Tetracyclons wird das Gemisch leicht erwärmt. Die Entfärbung dauert jetzt nach jeder Zugabe länger und schließlich bleibt die rote Farbe des Tetracyclons erhalten. Gegebenenfalls muß während der Reaktion etwas Benzol hinzugefügt werden, um das Tetracyclon in Lösung zu halten und damit eine homogene Reaktion zu ermöglichen.

Anschließend wird mit Wasser hydrolysiert, mit HCl angesäuert und der zähe, von überschüssigem Tetracyclon schwarzgefärbte Feststoff abgesaugt. Der Feststoff wird getrocknet und dann wiederholt mit Benzol aufgekocht und abgesaugt, wobei das nicht umgesetzte Tetracyclon herausgelöst wird. Auf diese Weise wird ein grauer bis gelber Feststoff erhalten; er wird in Äthanol aufgekocht und abgesaugt. Nach dem Trocknen wird auf dünnschichtchromatographische Reinheit geprüft (Kieselgel/Benzol). Die R_F-Werte der Bis-Carbinole betragen 0,1 bis 0,2.

Ausbeute: 49,5 g = 62 %

Die Ausbeuten an Bis-Carbinol liegen in der Regel bei 60-75 %.

Lediglich bei den p-phenylenverknüpften Bis-Carbinolen 1a, 8a, 9a und 10a betragen die Ausbeuten nur 10-30 %. Daneben werden bei der Synthese in erheblichem Maße die jeweiligen Mono-Carbinole gebildet. Sie finden sich im Benzol bzw. Äthanol, mit dem die Reaktionsgemische ausgekocht werden. Die Isolierung und Reinigung der Mono-Carbinole kann durch Säulenchroma-

tographie (Benzol/Kieselgel) erfolgen.

Im folgenden werden die Ausbeuten an Mono- und Bis-Carbinol bei zwei Ansätzen zur Darstellung des durol-verbrückten Bis-Carbinols 10a angegeben.

	Bis-Carbinol	Mono-Carbinol
1)	12%	59%
2)	18%	36%

Das Mono-Carbinol ist in diesem Fall das 1-(4 -Brom-2 ,3 ,5 ,6 -tetramethyl -phenyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien-1-ol , die Substanz 20. Offenbar werden bei dieser Reaktion erhebliche Teile der Dibromverbindung nur einfach metalliert; dies wird durch die Bildung des bromsubstituierten Mono-Carbinols 20 bewiesen. Bei vollständiger doppelter Metallierung und nur teilweiser Umsetzung mit der Carbonylkomponente hätte das bromfreie Mono-Carbinol 19 entstehen müssen.

Einen Hinweis auf die Reaktivität doppelt metallierter Kohlenwasserstoffe gegenüber Tetracyclon gibt die folgende Beobachtung:
Bei einem Ansatz zur Umsetzung von doppelt metalliertem Diphenylmethan wurde nur knapp die Hälfte des zur doppelten Umsetzung benötigten Tetracyclons zugegeben. Es entstanden dennoch hohe Ausbeuten des Bis-Carbinols. 28% der doppelt metallierten Komponente bzw. 62% des eingesetzten Tetracyclons hatten zum Bis-Carbinol reagiert. Die doppelte Umsetzung an einem Diphenylmethan-Rest wurde also bevorzugt gegenüber einer gleichmäßigen einfachen Umsetzung an jeweils nur einer Stelle aller Diphenylmethan-Reste!

6.2.2.3. Bis-Carbinole über Bis-GRIGNARD-Verbindungen

Die Darstellung der m-phenylenverknüpften Bis-Carbinole 5a und 6a gelang nicht durch die Umsetzung mit Butyllithium-Lösung in Hexan/Äther. Bei zwei entsprechenden Ansätzen kam es zu heftigen Explosionen. Zudem erschien während der Arbeit in der Literatur ein Hinweis auf eben diese Explosionsgefahr[40]. Die Darstellung dieser Substanzen erfolgte darum über die magnesiumorganische Verbindung:
In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden unter N_2 5,8 g Magnesium (240 mmol) in 250 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt. Nun läßt man unter Rühren 28,5 g m-Dibrombenzol (120 mmol) in 50 ml abs. THF gelöst

zutropfen. Das Anspringen der Reaktion gibt sich durch Erwärmen zu erkennen. Ist die Zugabe beendet, so läßt man noch eine Stunde rühren.

Zu der so bereiteten GRIGNARD-Lösung wird festes Tetracyclon gegeben (80,4 g bzw. 209 mmol in 15 min). Die von überschüssigem Tetracyclon rot gefärbte Lösung wird noch eine Stunde gerührt, dann auf Eiswasser gegossen und mit HCl angesäuert. Es wird mit Benzol extrahiert und die organische Phase samt allem nicht Gelösten gesammelt. Das Benzol wird bis zur Trockne abgedampft. Der feste Rückstand wird mit Benzol und schließlich mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Das erhaltene Produkt ist leicht gelb gefärbt und DC-einheitlich (Benzol/Kieselgel).

Ausbeute: 21 g = 22 %

Umsetzung der Dibromalkane

10,8 g 1,4-Dibrombutan (50 mmol) werden in 20 ml abs. THF gelöst und unter N_2 zu 3 g Mg (124 mmol) in 100 ml abs. THF zugetropft. Das Gemisch erwärmt sich stark, es zeigt eine leichte Trübung. Tritt bei weiterer Zugabe des Dibrombutans keine merkliche Reaktion auf, so werden einige Körnchen Jod hinzugefügt und das Reaktionsgemisch schwach erwärmt. Zur Lösung werden darauf 38,6 g festes Tetracyclon (100 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich dabei von gelb bis zu grün bzw. rotbraun. Hydrolyse mit Eisstücken, Ansäuern mit HCl, Ausschütteln mit Benzol, Trocknen der benzolischen Lösung mit $CaCl_2$, Abziehen des Benzols und mehrfaches Auskochen mit Äthanol führen zu einem DC-einheitlichen Pulver, dem Bis-Carbinol 12a.

Ausbeute: 8,5 g = 21 %

Nach demselben Verfahren wurde auch das trimethylenverknüpfte Bis-Carbinol 11a dargestellt. Dieser Stoff wurde aus Äthanol in Form körniger, farbloser Kristalle erhalten.

6.2.3. Bis-Bromide

Vom jeweiligen Bis-Carbinol werden ca. 5 g (etwa 5,6 mmol) in 100 ml abs. Benzol gelöst bzw. suspendiert (die Bis-Carbinole 13a bis 16a aus Bis-Tetracyclonen lösen sich gut in Benzol, die p-phenylen- bzw. p,p'-dipheny-

lenverbrückten Bis-Carbinole 1a, 2a, 3a, 9a und 10a dagegen nur zu sehr geringen Teilen). Nun wird - unter Lichtausschluß - trockenes HBr-Gas (aus Tetralin und Brom entwickelt) durch das Benzol geleitet. Die Lösung färbt sich allmählich gelb, bisher nur suspendiertes Bis-Carbinol geht in Lösung. Nach etwa 7 Stunden wird der HBr-Strom unterbrochen, die Lösung von eventuell vorhandenen Feststoffen durch Filtration befreit und darauf am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft. Diese Operation muß umgehend erfolgen, um das während der Reaktion gebildete Wasser sofort vollständig zu entfernen.

Darauf wird mit abs. Benzol aufgenommen und eine Säulenchromatographie mit abs. Benzol/Kieselgel durchgeführt. Die Bis-Bromide bilden dabei die erste Fraktion (R_F-Wert 0,6) und können somit gut von allen anderen Stoffen des Reaktionsgemisches abgetrennt werden. Die benzolischen Bis-Bromid-Fraktionen werden eingeengt, gekühlt und mit abs. Petroläther bis zum Beginn der Kristallisation versetzt. Nach eintägigem Stehen im Kühlschrank wird das Bis-Bromid abgesaugt und in der Trockenpistole im Vakuum von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit.

Einige Bis-Bromide können auf diese Weise nicht kristallin erhalten werden. Diese Substanzen werden am Rotationsverdampfer und darauf in der Trockenpistole vollständig vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Pulver zur Analyse und Spektroskopie eingesetzt.

Ausbeute: 60 - 90 %

6.2.4. Darstellung von Biradikalen in Substanz

Planung, Konstruktion und Inbetriebnahme der nachstehend beschriebenen Apparatur wurden in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. W. HARRER, FU-Berlin, durchgeführt. Für sein kontinuierliches aktives Interesse an diesem Projekt sei ihm an dieser Stelle herzlich gedankt.

Die Apparatur zur Erzeugung und Isolierung fester Radikale ist unten abgebildet. Sie stellt in gewissem Maße eine Variation der Apparatur von H. SCHÄFER[9] dar. Die Funktion der Apparatur soll durch die Beschreibung der Darstellung eines festen Radikals erläutert werden.

Zwei Gefäße F werden mit abs. Benzol bzw. Petroläther gefüllt und durch wiederholtes Einfrieren, Abpumpen des über dem festen Lösungsmittel be-

findlichen Gases, Schließen von F1, Auftauen, erneutes Einfrieren, Abpumpen des überstehenden Gasraumes usw. entgast („freeze, pump, thaw"-Verfahren). Nun wird in A das umzusetzende Halogenid + Reduktionsmittel (hier Molekularsilber) eingefüllt und ein Magnetrührstab eingebracht. Die Apparatur wird zusammengefügt und an einem Drehkreuz befestigt (A mit B über A3/B1, B mit C über B6/C1, C mit D über C3/D1, A mit E über A1/E1, E mit F über E3/F1, an E4 ein Schliffkern mit Schlauchanschluß an die Vakuumpumpe). In F ist das abs. Benzol enthalten. Nun werden alle Hähne außer D3, B4 und F1 geöffnet und die gesamte Apparatur evakuiert. Nachdem das Endvakuum erreicht ist, wird die Apparatur mit Reinststickstoff gefüllt, dann wieder evakuiert und so fort, etwa fünfmal. Nach dieser Operation werden - unter Vakuum - die Hähne B3 und E2 geschlossen und durch Öffnen von F1 Benzol in A eingelassen. Wenn die gewünschte Flüssigkeitsmenge erreicht ist, wird F1 geschlossen, das Gefäß durch Ummänteln mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und das Reaktionsgemisch ca. 3 Tage lang gerührt. Nach Schließen von A2 wird E2 geöffnet und - nach Belüften - E und F abgenommen.

Nach der dreitägigen Reaktionszeit wird das Drehkreuz vorsichtig so verstellt, daß die Lösung in A auf die Fritte B2 gelangt (der Raum zwischen B2 und B1 steht dann senkrecht). Nun wird nochmals - nach Anschluß des Schliffkerns mit Schlauch an D4 - B,C und D evakuiert, mit Reinststickstoff gefüllt usw. und schließlich unter Vakuum gelassen (die Hähne B3 und B4 waren geschlossen, D4 und C2 werden jetzt geschlossen). Darauf wird B3 geöffnet, die Lösung aus A läuft durch die Fritte in B. Geschieht dies zu langsam, wird B mit einem Wattebausch, der mit flüssigem Stickstoff getränkt ist, gekühlt. Wenn die Lösung vollständig in B ist, wird B3 geschlossen und das Drehkreuz wieder in die ursprüngliche Stellung gebracht. Dann wird E an B über B5/E1 und F (mit Petroläther gefüllt) an E über E3/F1 angeschlossen und E über E2 wie oben beschrieben nach oftmaligem Spülen mit N_2 so gut wie möglich evakuiert. Anschließend erfolgt E2 zu, B4 und F1 auf; der Petroläther läuft in das Gefäß B und bewirkt die Ausfällung des festen Radikals aus der benzolischen Lösung.

Die nächsten Schritte sind: B4 und F1 zu, Belüften von E und dann Abbau von F und E.

Ist die Fällung beendet, wird das Drehkreuz so gedreht, daß die Lösung und der Kristallbrei in den Arm B6/C1 - also vor den Hahn C2 - gelangen.

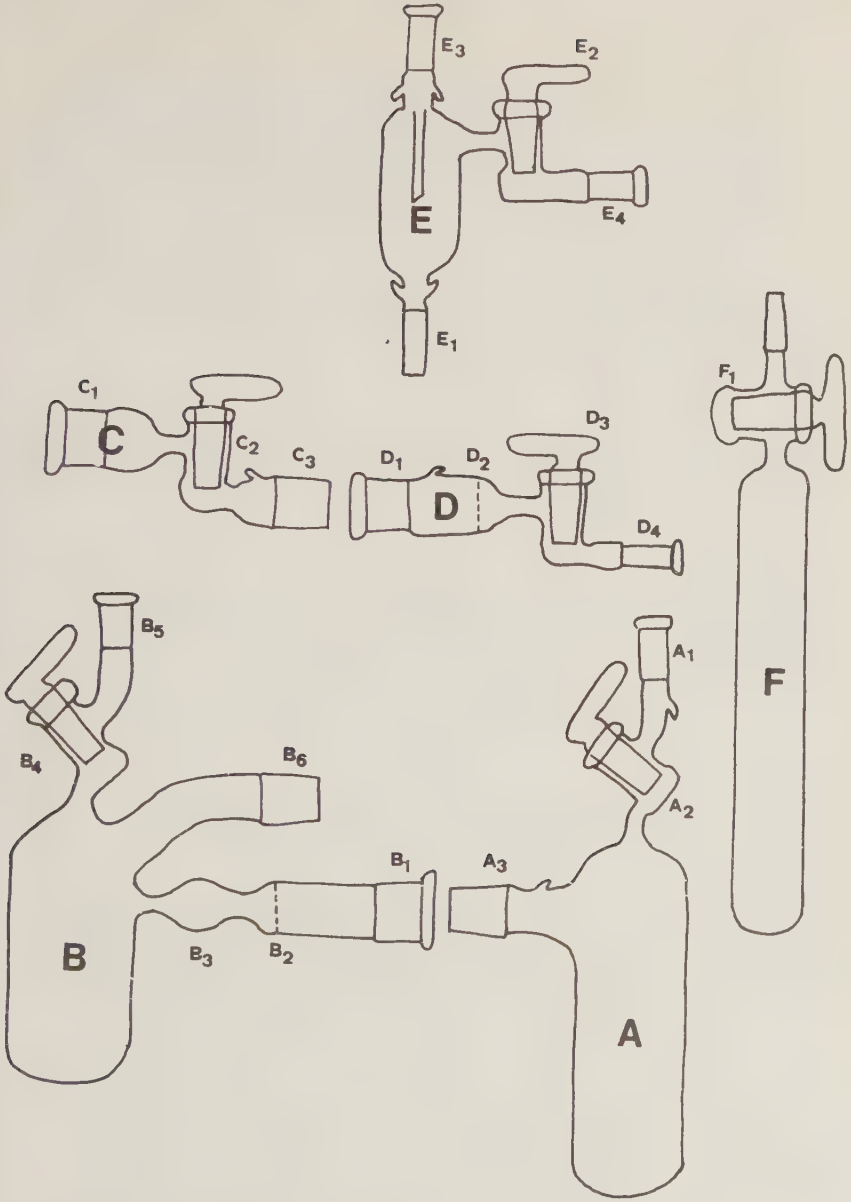


Abbildung 27 Apparatur zur Darstellung von Radikalen in Substanz

Nun wird der Schliffkern an D4 angeschlossen und in die Schlauchleitung ein 4 l-Kolben als „Vakuumvorratsgefäß" sowie als Auffanggefäß für die Mutterlauge eingefügt. Nach mehrmaligem Evakuieren, Füllen mit Reinststickstoff, Evakuieren usw. wird die Pumpe bei maximalem Vakuum abgehängt. Die Hähne C2 und D3 werden geöffnet; die Lösung und der Kristallbrei werden in C/D hineingezogen, der Festkörper wird auf der Nutsche zurückgehalten. Es folgen Schließen von C2 und D3, Abhängen des Vakuumvorratsgefäßes und erneutes scharfes Evakuieren, diesmal aber nur des Raumes zwischen C2 und D3. Die so erhaltene Festsubstanz wird in einer Glovebox unter N_2 in die Küvetten bzw. Vorratsbehälter gefüllt.

Als Schliff- und Hahnfett wird für die Apparatur eine benzolunlösliche Paste benutzt, die aus Glycerin, 20% Mannit und 2% Polyvinylalkohol mittlerer Viskosität besteht[11].

Als erstes Biradikal wurde der TSCHTSCHIBABINsche Kohlenwasserstoff in fester Form dargestellt. Er fiel - wie von H. SCHÄFER beschrieben - in Form dunkelgrüner, metallisch schimmernder Kristalle an. Von einer Probe dieser Substanz wurden die C- und H-Analysenwerte bestimmt.

ber. C: 94,18	ber. H: 5,82
gef. C: 92,71	gef. H: 6,05

Dies ist eine gute Übereinstimmung, wenn berücksichtigt wird, daß die Substanz bei den Vorbereitungen zur Analyse dem Luftsauerstoff ausgesetzt war. Dieser Test bewies die Leistungsfähigkeit der Apparatur.

Eine Probe des festen Biradikals 5c wurde der Luft ausgesetzt. Die dunkelviolette Farbe verschwand an der Oberfläche innerhalb von Sekunden und die Substanz nahm die hellgelbe Färbung des Peroxids an. Nach einigen Wochen wurde die Zusammensetzung dieser Probe (nach Trocknen) bestimmt.

gef. C: 89,08	gef. H: 5,27

Brom war nicht nachweisbar. Aus dem Bis-Bromid 5b war also bei der vorangegangenen Umsetzung zum Biradikal 5c dieses vollständig entstanden, wie das Fehlen von Brom in der Analyse zeigt. Die Differenz zu 100 % entspricht dem Anteil des Sauerstoffs im Folgeprodukt. Die Analysenwerte ergeben die Zusammensetzung $C_{64}H_{44}O_3$.

ber. C: 89,27	ber. H: 5,15	ber. O: 5,57

6.2.5. Analysenlisten (Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.)

Bis-Carbinol	Symbol	Summenformel Molgewicht	Schmp.	Ber.C Gef.C	Ber.H Gef.H
1,4-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	1a	$C_{64}H_{46}O_2$ 847,07	290-291	90,75 90,92	5,47 5,29
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	2a	$C_{70}H_{50}O_2$ 923,17	278-280	91,07 91,37	5,46 5,31
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl-methan	3a	$C_{71}H_{52}O_2$ 937,20	187-192	90,99 91,18	5,59 5,55
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl-äthan-1,2	4a	$C_{72}H_{54}O_2$ 951,22	209-210	90,95 90,83	5,68 5,98
1,3-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	5a	$C_{64}H_{46}O_2$ 847,07	270-271	90,75 90,45	5,47 5,49
1,3-Bis-(1-hydroxy-tetra-(p-methyl)phenyl-cyclopentadienyl)-benzol	6a	$C_{72}H_{62}O_2$ 959,29	269-270	90,15 89,99	6,52 5,63
3,3'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	7a	$C_{70}H_{50}O_2$ 923,17	253-254	91,07 90,91	5,46 5,81
1,4-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-2,5-dimethyl-benzol	8a	$C_{66}H_{50}O_2$ 875,13	294-296	90,58 90,59	5,76 5,97

Tabelle 8 Analysenwerte und Schmelzpunkte der Bis-Carbinole

Bis-Carbinol	Symbol	Summenformel Molgewicht	Schmp. (°C)	Ber.C Gef.C	Ber.H Gef.H
9,10-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-anthracen	9a	$C_{72}H_{50}O_2$ 947,19	242-244	91,20 91,10	5,32 5,36
1,4-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-tetramethyl-benzol	10a	$C_{68}H_{54}O_2$ 903,18	150-151	90,43 90,73	6,03 6,24
1,3-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-propan	11a	$C_{61}H_{48}O_2$ 813,06	153-156	90,11 90,21	5,95 6,16
1,4-Bis-(1-hxdroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-butan	12a	$C_{62}H_{50}O_2$ 827,08	272-274	90,04 90,15	6,09 5,79
1,4-Bis-(3-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	13a	$C_{64}H_{46}O_2$ 847,07	145-148	90,75 90,17	5,47 5,41
4,4'-Bis-(3-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	14a	$C_{70}H_{50}O_2$ 923,17	163-165	91,07 90,15	5,46 5,67
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenylmethan	15a	$C_{71}H_{52}O_2$ 937,20	144-150	90,99 90,45	5,59 5,59
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl-äthan-1,2	16a	$C_{72}H_{54}O_2$ 951,22	147-148	90,95 91,25	5,68 5,68

Carbinol	Symbol	Summenformel Molgewicht	Schmp. (°C)	Ber.C Gef.C	Ber.H Gef.H
1-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien-1-ol	19	$C_{39}H_{34}O$ 518,70	210-212	90,31 90,61	6,61 6,60
1-(4-Brom-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien-1-ol	20	$C_{39}H_{33}BrO$ 597,60	214-218	78,38 78,12	5,57 5,74

Bis-Bromid	Symbol	Summenformel Molgewicht	Schmp. (°C)	Ber.C Gef.C‡	Ber.H Gef.H‡	Ber.Br Gef.Br‡
1,4-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	1b	$C_{64}H_{44}Br_2$ 972,87	269-270	79,01 78,79	4,56 4,49	16,43 16,20
4,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	2b	$C_{70}H_{48}Br_2$ 1048,97	295-300	80,15 80,42	4,61 4,73	15,24 15,09
4,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl-methan	3b	$C_{71}H_{50}Br_2$ 1063,00	180-184+	80,22 80,64	4,74 5,10	15,03 14,73
4,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl-äthan-1,2	4b	$C_{72}H_{52}Br_2$ 1077,03	130-135+	80,29 80,64	4,87 4,70	14,84 15,03
1,3-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	5b	$C_{64}H_{44}Br_2$ 972,87	217-219	79,01 79,04	4,56 4,55	16,43 16,63
1,3-Bis-(1-brom-tetra-(p-methyl)phenyl-cyclopentadienyl)-benzol	6b	$C_{72}H_{62}Br_2$ 1085,09	143-145+	79,70 80,22	5,57 5,01	14,73 15,58
3,3'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	7b	$C_{70}H_{48}Br_2$ 1048,97	136-148	80,15 80,04	4,61 5,03	15,24 14,56

+Diese Bis-Bromide wurden aus den Eluaten der Säulenchromatographie in fester Form gewonnen, indem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen wurde. Es gelang nicht, sie durch Anfällen mit Petroläther in fest-kristalliner Form aus dem Benzol zu isolieren.

‡s. Fußnote S. 27

Tabelle 9 Analysenwerte und Schmelzpunkte der Bis-Bromide

Bis-Bromid	Symbol	Summenformel Molgewicht	Schmp. (°C)	Ber.C Gef.C‡	Ber.H Gef.H‡	Ber.Br Gef.Br‡
1,4-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-2,5-dimethyl-benzol	8b	$C_{66}H_{48}Br_2$ 1000,93	200-203	79,20 78,86	4,83 5,06	15,97 16,71
1,4-Bis-(3-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	13b	$C_{64}H_{44}Br_2$ 972,87	273-274 79	79,01 79,45	4,56 4,85	16,43 16,34
4,4'-Bis-(3-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	14b	$C_{70}H_{48}Br_2$ 1048,97	156-184+	80,15 81,15	4,61 5,48	15,03 15,22
4,4'-Bis-(3-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl-methan	15b	$C_{71}H_{50}Br_2$ 1063,00	125-130+	80,22 81,48	4,74 4,79	15,03 14,66
4,4'-Bis-(3-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl-äthan-1,2	16b	$C_{72}H_{52}Br_2$ 1077,03	100-120+	80,29 81,23	4,87 5,52	14,84 14,14

+Fußnote auf der Vorderseite

‡s. Fußnote S. 27

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die Darstellung von unterschiedlich verbrückten Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl-) Kohlenwasserstoffen - einer neuen Klasse von Biradikalen - beschrieben.

Im Verlaufe ihrer Synthese wurden durch die Umsetzung von Bis-Tetraphenyl-cyclopentadienonen mit Phenyllithium 4, durch die Reaktion doppelt metallierter Brückenkohlenwasserstoffe mit Tetraphenyl-cyclopentadienon 12 neue Bis-Carbinole in analysenreiner Form erhalten. Ausgehend von den Bis-Carbinolen konnten 12 analysenreine Bis-Bromide dargestellt werden, aus denen 8 unterschiedliche Biradikale des Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-Typs erzeugt wurden.

Die beiden unterschiedlichen Reaktionswege zu den identischen Biradikalen führen in allen untersuchten Fällen zum Erfolg; der Weg über die doppelt metallierten Brücken erscheint aber besser geeignet. So lassen sich - trotz kürzerer Synthesewege - die Brücken leichter variieren und die Substanzen im allgemeinen leichter reinigen.

Es werden EPR-Triplettspektren der Biradikale aufgenommen und diskutiert. Der Umstand, daß das p-phenylenverbrückte Molekül kein Triplettspektrum liefert, wird mit dem Überwiegen des chinoiden Gleichgewichtsanteils erklärt. Dies begründet auch seine recht große Stabilität gegenüber Sauerstoff.

Unter der Annahme, daß die Spindichte in den Bis-(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-Radikalen jeweils im Zentrum der Fünfringe liegt, wurden an Molekülmodellen die Abstände der Fünfringzentren und damit die Abstände der Elektronen gemessen. Diese Werte stimmen gut mit den aus den D-Parametern berechneten Werten überein. Bei den Molekülen mit unterschiedlichen möglichen Konformationen war dadurch auch eine Zuordnung des erhaltenen Spektrums zu einer bestimmten sterischen Anordnung in der glasartigen Matrix möglich.Beim p,p'-diphenylenverbrückten Molekül treten deutliche Differenzen zwischen dem aus D bestimmten und dem aus dem Molekülmodell erhaltenen Wert auf. Hier ist Konjugation zum chinoiden, diamagnetischen Singulett-Zustand erfolgt; der Biradikalgehalt entspricht dem Anteil der thermisch angeregten Moleküle im Triplett-Zustand. Offenbar ist für den Anregungszustand das einfache

Modell der Lokalisation der Spindichte im Fünfringmittelpunkt nicht mehr zutreffend. Der Einbau von Substituenten, die eine Verdrillung der Phenylkerne der Brücke gegeneinander bewirken und dadurch die Konjugation verhindern, führt zur Übereinstimmung der Werte aus dem Molekülmodell und aus dem EPR-Experiment.

Für die phenylen- und p,p'-diphenylenverbrückten Moleküle konnten nach HMO- und D-Tensor-Rechnungen von W. BROSER durch Verdrillung von Fünfring- und Sechsringebenen gegeneinander Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den aus Rechnungen erhaltenen D-Werten erreicht werden.

Die bislang aus den Bis-Bromiden erhaltenen Kationen entsprechen nach ihren EPR-Spektren den Kationen des monomeren Pentaphenyl-cyclopentadienylium-Kations. Spinzustände mit höheren Multiplizitäten als Triplett wurden bei der hier benutzten Darstellungsmethode nicht beobachtet.

Beim m-phenylenverknüpften Biradikal ergibt eine Substitution in den p-Positionen der übrigen Phenylringe keinen mit der EPR beobachtbaren Effekt gegenüber dem nicht substituierten Molekül.

Auch bei den Elektronenspektren führt diese Substitution zu keiner Veränderung der Spektren. Diese weisen Absorptionskurven auf, die nach Lage und Gestalt dem Spektrum des monomeren ZIEGLER-Radikals entsprechen. Allerdings zeigt sich wiederum die Sonderstellung der konjugationsfähigen p-Phenylen- sowie p,p'-Diphenylen-Systeme durch das Auftreten eines längerwelligen Absorptionsmaximums, als es ohne die Ausbildung der Konjugation möglich sein sollte. Auch hier bewirkt der Einbau von Substituenten, die eine Verdrillung der Brückenelemente gegeneinander bzw. gegenüber den Fünfringebenen verursachen, die Aufhebung der Konjugation. Dies zeigt sich in der Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellen.

Die Massenspektren der Bis-Carbinole und Bis-Bromide werden aufgenommen und diskutiert. Die isomeren Substanzen ergeben identische Massenspektren; es werden Fragmentierungsschemata dieser Substanzen vorgeschlagen.

Aufgrund der Untersuchungen dieser Arbeit ist es möglich, durch Vari-

ation sowohl der doppelt metallierten Brückenkohlenwasserstoffe als auch der Carbonylkomponenten die Vorstufen zahlreicher Biradikalklassen darzustellen. So konnte in einem orientierenden Versuch mit 2,3-Diphenylindenon-(1) als Carbonylkomponente der erste Vertreter einer weiteren neuen Klasse von Biradikalen erhalten werden.

8. Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen auf verschiedene Möglichkeiten hin, weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der Mehrspinsysteme ganz allgemein, aber auch auf dem speziellen Gebiet der Bis-(pentaphenylcyclopentadienyl)-Verbindungen anzustellen.

Der Vergleich der p-phenylenverbrückten Substanzen 1c und 8c hat gezeigt, daß die zweifache Methylsubstitution in der 2- und 5-Position des Brückenphenylkernes (wahrscheinlich durch Verdrillung von Phenyl- und Fünfringebenen gegeneinander) das chinoide System von 1c aufhebt, wodurch das Biradikal 8c ein ausgeprägtes Triplettspektrum aufweist. Hier ist nun die Frage von Interesse: Wie verhält sich das Molekül, wenn die Brücke nur eine Methylgruppe besitzt bzw. was geschieht, wenn Disubstitution in 2- und 3-Position erfolgt?

Es darf angenommen werden, daß in beiden Fällen eine Verdrillung der Phenyl- und Fünfringebenen gegeneinander bewirkt wird, wodurch es zur Ausbildung eines Triplettspektrums kommt; bei der mono-methylierten Brücke könnte allerdings - da eine Hälfte eingeebnet werden kann - der Abstand r_D kleiner sein als bei 8c. Ähnlich wie der Einbau zweier Methylgruppen in 2 und 3 sollte auch der Einsatz des benzokondensierten Phenylkernes - also das 1,4-disubstituierte Naphthalin - wirken. Eine ähnliche Möglichkeit, durch Methylsubstitution eine mehr oder weniger starke Verdrillung der Molekülteile gegeneinander zu erreichen, liegt auch beim Biradikal 2c vor. Die größere Anzahl von Verknüpfungsstellen zwischen den Fünfringen und den Phenylkernen der Brücke jeweils untereinander - verglichen mit 1c - führt zu einer gesteigerten Variationsbreite bei der schrittweisen Substitution. Dieses Gebiet wird von D. BRAASCH in seiner Dissertationsarbeit untersucht, die ebenso verschiedene Substitutionen am p-Terphenyl, m-Terphenyl, Naphthalin usw. umfaßt.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit hat sich gezeigt, daß die Substanz 1c auch in fester Form und bei hohen Temperaturen kein Triplettspektrum zeigt. Dagegen haben die Untersuchungen an Lösungen von 2c erwiesen, daß hier eine thermische Anregung zum Triplett erfolgt. Aus diesem Grunde erscheint es sinnvoll, dieses Biradikal in Substanz darzustel-

len und daran mit der EPR die Temperatureffekte zu untersuchen, da die Spektren der ca. 10^{-3} m Lösungen dieses Biradikals nur qualitative Aussagen zulassen. Allerdings sei darauf hingewiesen, daß bei der Substanz 5c das in fester Form isolierte Biradikal ein wesentlich schlechter aufgelöstes Triplettspektrum als das der Lösung zeigt; hier hat die unmittelbare Nachbarschaft der radikalischen Zentren anderer Moleküle offenbar durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Vergrößerung der Linienbreiten bewirkt.

Die Untersuchung von Bis-Kationen krankte bisher an der Darstellungsmethode dieser Verbindungen. Hier muß eine Darstellungsart gefunden werden, die in der Reaktionslösung keinerlei Fremdsignale neben den Signalen der Bis-Kationen ergibt. Es könnte hierbei eine elektrolytische Darstellung erwogen werden.

Über die doppelt metallierten Brücken-Kohlenwasserstoffe können mit geeigneten Carbonylkomponenten weitere Klassen neuer Biradikale synthetisiert werden. Dabei sollte mit dem 2,3-Diphenyl-indenon-(1) begonnen werden, weil bei dieser Substanz schon ein erfolgreicher Vorversuch durchgeführt werden konnte.

Die HMO- und Tensor-Rechnungen sollten für weitere Bis-ZIEGLER-Radikale durchgeführt werden. Besondere Aufmerksamkeit verdienen dabei die Systeme, bei denen eine durchgehende Konjugation möglich ist.

9. Literaturverzeichnis

1) E. ZAVOISKI, J.Phys.USSR 9, 211 (1945)

2) H. M. McCONNEL, D. B. CHESNUT, J.chem.Phys. 28, 107 (1958)

3) W. BROSER, H. KURRECK, mehrere Veröffentlichungen in "Chem.Ber." u. "Z.Naturforsch." ab 1965

4) W. BROSER, H. KURRECK, D.RENNOCH, H. J. REUSCH, Tetrahedron 29, 3959 (1973)

5) B. M. KOZIREV, S. G. SALIKHOV, Akad.Nauk.Doklady 58, 1023 (1947)

6) K. ZIEGLER, B. SCHNELL, Liebigs Ann.Chem. 445, 166 (1925)

7) D. C. REITZ, J.chem.Physics 34, 701 (1961)

8) K. MÖBIUS, H. VAN WILLIGEN, A. H. MAKI, Mol.Phys. 20, 289 (1971)

9) H. SCHÄFER, Dissertation Frankfurt (1967)

10) H. D. BRAUER, H. STIEGER, H. HARTMANN, Z.physikal.Chem.n.F. 63, 64 (1969)

11) H. STIEGER, Dissertation Frankfurt (1968)

12) C. A. HUTCHINSON, B. W. MANGUM, J.chem.Phys. 29, 952 (1958)

13) Eu. MÜLLER, P. MAYER, K. SCHEFFLER, Z.Naturforschg. 13b, 825 (1958)

14) N. HIROTA, S. I. WEISSMAN, J.Amer.chem.Soc. 86, 2538 (1964)

15) H. KURRECK, W. BROSER, Z.f.Naturf. 24b, 1199 (1969)

16) H. KURRECK, S. OESTREICH, Tetrahedron 30, 3199 (1974)

17) J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER, C. M. REGAN, J.Amer.chem.Soc. 74, 4579 (1952)

18) R. BRESLOW, H. W. CHANG, W.A. YAGER, J.Amer.chem.Soc. 85, 2033 (1963)

19) W. BROSER, P. SIEGLE, H. KURRECK, Chem.Ber. 100, 788 (1967) 101, 69 (1968)

20) M. SAUNDERS ET AL, R. BRESLOW ET AL. E. WASSERMAN ET AL, J.Amer.chem.Soc. 95, 3017 (1973)

21) G. KOTHE, E. OHMES, J. BRICKMANN, H. ZIMMERMANN, Angew.Chem. 83, 1015 (1971)

22) A. M. TROZZOLO, R. W. MURRAY, G. SMOLINSKI, W. A. YAGER, E. WASSERMAN, J.Amer.chem.Soc. 89, 5070 (1967)

23) T. TAKUI, K. ITOH, Chem.Phys.Letters 19, 120 (1973)

24) E. WASSERMAN, K. SCHNELLER, W. A. YAGER, Chem.Phys.Letters 2, 299 (1968)

25) N. HIROTA, J.Amer.Chem.Soc. 89, 32 (1967)

26) K. SCHEFFLER, H. B. STEGMANN, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Heidelberg 1970

27) J. H. VAN DER WAALS, M. S. DE GROOT, Mol.Phys. 2, 333 (1959) 3, 190 (1960)

28) E. WASSERMAN, L. C. SNYDER, W. A. YAGER, J.chem.Phys. 41, 1763 (1964)

29) K. H. HAUSSER, K. MÖBIUS, Methodicum Chimicum 1/1, S.389, Stuttgart 1973

30) N. M. ATHERTON, Electron Spin Resonance, Wiley, New Yerk 1973

31) R. SCHMIDT, H. D. BRAUER, Angew.Chem. 83,498 (1971)

32) H. KURRECK, W. NIEMEIER, Tetrahedron Letters 1974, 3523

33) Eu. MÜLLER, H. NEUHOFF, Chem.Ber. 72, 2063 (1939)

34) W. THEILACKER, W. OZEGOWSKI, Chem.Ber. 73, 33 (1940)

35) R. SARTORIUS, H. D. BRAUER, Angew.Chem. 84, 546 (1972)

36) W. THEILACKER ET AL., Angew.Chem. 69, 322 (1957)

37) H. KURRECK, Habilitationsschrift FU Berlin 1970

38) H. GILMAN, W. LANGHAM, F. W. MOORE, J.Amer.chem.Soc. 62, 2330 (1940)

39) H. STAAB, F. BINNIG, Chem.Ber. 100, 304 (1967)

40) L. BRETHERICK, Chem.and Ind. 1971, 1017 ; nach Nachr.Chem.Techn. 19, 365 (1971)

41) R. C. BLINN, F. GUNTHER, J.Org.Chem. 27, 426 (1962)

42) H. R. SNYDER, C. WEAVER, C. D. MARSHALL, J.Amer.chem.Soc. 71, 290 (1949)

43) W. BROSER, P. SIEGLE, H. KURRECK, Chem.Ber. 101, 69 (1968)

44) M. A. OGLIARUSO, E. I. BECKER, J.Org.Chem. 30, 3354 (1965)

45) D. BRAASCH, Diplomarbeit FU Berlin 1974

46) Eu.MÜLLER, I.MÜLLER-RODLOFF, Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 665 (1936)

47) S. OESTREICH, Dissertation FU Berlin 1975

48) W. BROSER, H. KURRECK, W. NIEMEIER, M. PLATO, Veröffentlichung in Vorbereitung

49) K. HINRICHS, H. KURRECK, W. NIEMEIER, Tetrahedron 30, 315 (1974)

50) E. HEILBRONNER, H. BOCK, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Weinheim 1968

51) H. J. REUSCH, Dissertation FU Berlin 1970

52) M. M. BURSEY, T. A. ELWOOD, J.Amer.chem.Soc. 91, 3812 (1969)

53) H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim 1964

54) D. H. WILLIAMS, I. FLEMING, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag 1968

Lebenslauf

Am 4.4.1944 wurde ich, Dieter Janzen, als Sohn des Postbeamten Otto Janzen und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Leistikow in Marienwerder/Westpreußen geboren.

Die Reifeprüfung legte ich im Frühjahr 1963 in Berlin ab.

Im Sommersemester 1963 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Rechtswissenschaft immatrikuliert. Zum Wintersemester 1963/64 wechselte ich das Studienfach und nahm das Chemiestudium auf. Nach der im Frühjahr 1969 bestandenen Diplom-Prüfung fertigte ich unter der Leitung von Professor Dr. W. Broser meine Diplom-Arbeit an.

Im Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. H. Kurreck begann ich im Frühjahr 1970 mit der vorliegenden Arbeit. Seit Mai 1970 bin ich als Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie tätig.

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3128885 - 3138198